

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Christos FLYTZANIS

1^{re} Thèse :

**Contribution à la théorie des susceptibilités
nonlinéaires dans les solides.**

2^{me} Thèse :

Propositions données par la Faculté.

SOUTENUES LE 3 JUILLET 1970, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. FRIEDEL : PRÉSIDENT

KASTLER	}	EXAMINATEURS
BALKANSKI		
DUGUING		
BIRMAN		

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Christos FLYTZANIS

1^{re} Thèse :

**Contribution à la théorie des susceptibilités
nonlinéaires dans les solides.**

2^{me} Thèse :

Propositions données par la Faculté.

SOUTENUES LE 3 JUILLET 1970, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. FRIEDEL : PRÉSIDENT

KASTLER	}	EXAMINATEURS
BALKANSKI		
DUGUING		
BIRMAN		

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire d' Optique Quantique de la Faculté des Sciences d' Orsay.

Monsieur le Professeur Jacques DUCUING m' a guidé dans toutes les phases de ce travail et m' a prodigué ses conseils et son appui. Qu' il trouve ici l' expression de ma profonde et sincère reconnaissance.

Des discussions fructueuses avec Messieurs Robert PICK et Eugene CREMMER m' ont permis d' éclaircir certains points de ce travail. Je les remercie vivement.

Mes amis au Laboratoire d' Optique Quantique m' ont apporté un soutien constant. Qu' ils trouvent ici tous l' expression de ma sincère amitié.

Je remercie Monsieur le Professeur FRIEDEL qui m' a fait l' honneur d' accepter la présidence du jury d' examen de ce mémoire ainsi que Messieurs les Professeurs KASTLER, BALKANSKI et BIRMAN qui ont bien voulu accepter d' être membres de ce jury.

Au début de mes recherches j' ai bénéficié d' une bourse de la Coopération Technique. Je remercie la direction de cet organisme pour l' aide financière.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	p. 1
--------------	------

CHAPITRE I

SUSCEPTIBILITE DU SECOND ORDRE POUR UN CRISTAL DIELECTRIQUE PARFAIT	8
A— Definition de la polarisabilité microscopique du second ordre.	
Approximation dipolaire	9
B— Polarisabilité du second ordre d' un cristal diélectrique parfait	13
1. Approximation BORN-OPPENHEIMER	13
2. Polarisabilité microscopique du second ordre	16
3. Polarisabilité macroscopique du second ordre. Susceptibilités	25
C— Discussion. Dépendence en temperature	28
D— Conclusion	29

CHAPITRE II

SUSCEPTIBILITE DU SECOND ORDRE; TERME ELECTRONIQUE DANS LES COMPOSES III-V	32
A— Propriétés optiques et densité électronique de valence	33
B— Susceptibilités et champ local	45
C— Calcul des polarisabilités; Resultats numériques	52
D— Discussion	64
1. Comparaison avec les resultats expérimentaux	64
2. Coefficient de MILLER	66
3. Champ local	68
E— Conclusion	69

CHAPITRE III

SUSCEPTIBILITE DU SECOND ORDRE; TERME ELECTRONIQUE DANS LES CRISTAUX COVALENTS. MODELE DE LIAISON EFFECTIVE	72
A— Elements d' une methode de calcul de susceptibilités	74
B— Modèles effectifs de liaison. Polarisabilités	79
1. Modèle des potentiels à fonction $\delta(x)$	79

2. Modèles à charges ponctuelles	90
C— Etude des susceptibilités	93
1. Composés semiconducteurs. Théorie de PHILLIPS	93
2. Autres Cristaux. Revue	103
D— Conclusion	105

CHAPITRE IV

SUSCEPTIBILITE DU SECOND ORDRE. TERME HYBRIDE ET COEFFICIENTS ELECTROOPTIQUES DANS LES COMPOSES III-V. TERME IONIQUE	107
A— Propriétés dans l' infrarouge des cristaux cubiques. Description macroscopique	109
B— Calcul des coefficients électrooptiques. Modèle microscopique	118
C— Resultats. Discussion	123
1. Comparaison avec les resultats expérimentaux	123
2. Composés II-VI et I-VII	125
3. Discussion	126
D— Terme ionique	130
E— Conclusion	131

CHAPITRE V

SUSCEPTIBILITES DU TROISIEME ORDRE DANS LES CRISTAUX DIELECTRIQUES PARFAITS	133
A— Dispersion de la polarisabilité du troisième ordre dans l' infrarouge	135
B— Susceptibilités optiques des semiconducteurs III-V et IV-IV et les cristaux ioniques cubiques; Terme électronique	140
1. Introduction	140
2. Expression de la susceptibilité et champ local	141
3. Calcul des polarisabilités du troisième ordre et resultats numériques	146
4. Discussion des resultats et comparaison avec d' autres calculs	153
C— Conclusion	158a

APPENDICES

APPENDICE A

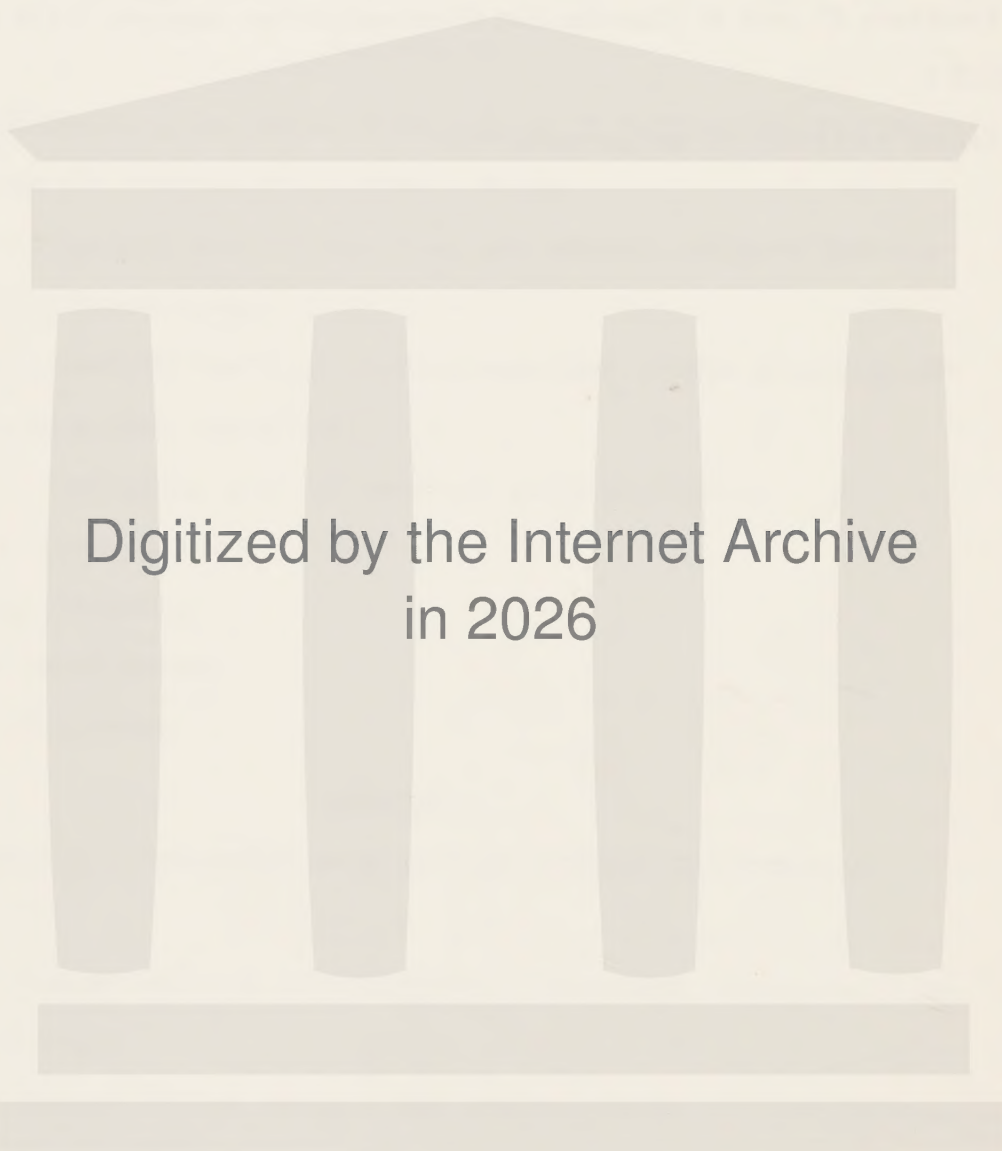
Système de paires d' électrons séparées 159

APPENDICE B

Fonctions d' onde et distribution électronique des composés III-V 162

APPENDICE C

Calcul variationnel des perturbations 174



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550219_0047

I N T R O D U C T I O N

En 1961, FRANKEN, HILL, PETERS & WEINREICH observèrent la génération de la deuxième harmonique de la fréquence d'un laser à rubis en irradiant un cristal de quartz et mirent ainsi en évidence pour la première fois l'existence des nonlinéarités électromagnétiques dans le domaine de fréquences optiques.

L'interprétation de ces expériences a conduit à l'étude des termes non-linéaires dans les relations constitutives de la matière et à l'application au domaine optique des techniques déjà connues et utilisées pour l'étude des phénomènes nonlinéaires dans le domaine de basses fréquences.

Avant 1961, certains problèmes liés à une polarisation induite non-linéaire avaient fait l'objet d'une étude surtout théorique. Ainsi, COULSON, MACCOLL et SUTTON (1952) proposent l'expression

$$\mu = \alpha \epsilon + \frac{1}{6} \gamma \epsilon^3$$

pour le moment dipolaire électronique induit par un champ électrique intense et uniforme. Avant eux SENTFLEBEN & GLADISCH (1947) et MATOSSSI & MAYER (1948) dans leur traitement de l'effet Raman proposèrent des expressions analogues. Finalement en 1959 BUCKINGHAM généralisa leur expression et proposa une expression phénoménologique générale du moment induit en séries des composantes et des gradients d'un champ électrostatique appliqué quelconque.

$$\mu_i = p_i + \alpha_{ij} \epsilon_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} \epsilon_j \epsilon_k + \frac{1}{6} \gamma_{ijkl} \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l + \dots$$

Ce n'est qu'après 1961 que commença l'étude systématique des non-linéarités optiques aussi bien théorique qu'expérimentale ainsi que des applications qui s'ensuivent.

Le point de départ pour une description détaillée d'un grand nombre de phénomènes électrodynamiques dans un milieu nonlinéaire est le système d'équations de Maxwell et l'équation de Schrödinger. Dans un tel milieu irradié par des faisceaux optiques très intenses, à cause de la distorsion des charges, des moments nonlinéaires multipolaires vont être induits agissant comme nouvelles sources de radiation et modifiant radicalement

le spectre des ondes électromagnétiques; de nouvelles fréquences vont apparaître et de larges transferts d'énergie vont être mis en jeu.

Pour un milieu non-magnétique, sans charges ni courants, les équations macroscopiques de Maxwell s'écrivent :

$$\underline{\nabla} \times \underline{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \underline{H}}{\partial t} \quad \underline{\nabla} \cdot \underline{D} = 0$$

$$\underline{\nabla} \times \underline{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \underline{D}_L}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \frac{\partial}{\partial t} \{ \underline{P}_{NLS} - \underline{\nabla} \cdot \underline{Q}_{NLS} \} + 4\pi \underline{\nabla} \times \underline{M}_{NLS} \quad \underline{\nabla} \cdot \underline{H} = 0$$

où $\underline{P}_{NLS}$, $\underline{M}_{NLS}$ & $\underline{Q}_{NLS}$ sont les termes des sources nonlinéaires macroscopiques qui correspondent respectivement aux contributions dipole électrique, dipole magnétique et quadrupole électrique & $\underline{D}_L$ est l'induction diélectrique linéaire dans laquelle sont incluses les contributions linéaires des différents multipôles $\underline{P}_L$, $\underline{Q}_L$ & $\underline{M}_L$

Exprimons les champs inductions et multipôles par leur transformés de Fourier

$$\underline{E}(t, \underline{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \underline{E}(\omega, \underline{r}) e^{-i\omega t}$$

et les relations analogues pour les autres quantités et substituons dans les équations de Maxwell; on obtient l'ensemble d'équations suivant :

$$\underline{\nabla} \times \underline{E}(\omega, \underline{r}) = \frac{i\omega}{c} \underline{H}(\omega, \underline{r})$$

$$\underline{\nabla} \times \underline{H}(\omega, \underline{r}) = - \frac{i\omega}{c} \underline{D}_L(\omega, \underline{r}) - \frac{4\pi i\omega}{c} \underline{\Pi}_{NLS}$$

$$\underline{\nabla} \cdot \underline{D}(\omega, \underline{r}) = 0$$

$$\underline{\nabla} \cdot \underline{H}(\omega, \underline{r}) = 0$$

où la source effective de polarisation nonlinéaire

$$\underline{\Pi}_{NLS}(\omega, \underline{r}) = \underline{P}_{NLS}(\omega, \underline{r}) - \underline{\nabla} \cdot \underline{Q}_{NLS}(\omega, \underline{r}) + \frac{ic}{\omega} \underline{\nabla} \times \underline{M}_{NLS}(\omega, \underline{r})$$

a été introduite. Pour résoudre ces équations, les composantes de Fourier des moments multipolaires de la source doivent être exprimés en termes de composantes de Fourier des champs. Puisque ces moments sont des valeurs moyennes des opérateurs matériels des particules chargées du milieu, on doit connaître la solution de l'équation d'évolution de la matrice densité

$$\left. \frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}(t), \rho(t)] - \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} \right|_R$$

qui décrit d'une manière compacte le comportement dynamique du système de particules; $\mathcal{H}(t)$ est le hamiltonien du système non perturbé complété par des termes de couplage des opérateurs matériels et des champs électromagnétiques. Pour des intensités suffisamment faibles, $E \ll E_{at}$ où E_{at} est un champ atomique caractéristique, la théorie des perturbations peut être appliquée et les moments multipolaires induits par unité de volume s'expriment par un développement en puissances des composantes de Fourier des champs et de leurs gradients. Les coefficients de ce développement en puissances sont les susceptibilités macroscopiques des différents ordres.

Les termes les plus importants sont les termes du deuxième et troisième ordre dans la polarisation dipolaire P_{NLS} que nous désignons par $P_{NLS}^{(2)}$ & $P_{NLS}^{(3)}$ respectivement. Les susceptibilités correspondantes sont définies par

$$P_{NLS}^{(2)}(\omega, \underline{r}) = \chi_{\equiv}^{(2)}(\omega - \omega', \omega') \underline{E}(\omega - \omega', \underline{r}) \underline{E}(\omega', \underline{r})$$

$$P_{NLS}^{(3)}(\omega, \underline{r}) = \chi_{\equiv}^{(3)}(\omega - \omega' - \omega'', \omega', \omega'') \underline{E}(\omega - \omega' - \omega'', \underline{r}) \underline{E}(\omega', \underline{r}) \underline{E}(\omega'', \underline{r})$$

respectivement; dans ces expressions de $P_{NLS}^{(2)}$ nous avons indiqué leur dépendance en $\underline{r}$ pour montrer que ces termes sont déterminés aussi bien par les susceptibilités $\chi^{(2)}$ & $\chi^{(3)}$ respectivement que par les phases spatiales des champs.

Simultanément à l'étude de la propagation et du transfert de l'énergie des ondes optiques dans un milieu nonlinéaire des expressions quantiques des susceptibilités qui gouvernent les nonlinéarités ont été obtenues. Ainsi

ARMSTRONG, BLOEMBERGEN, DUCUING & PERSHAN⁽¹⁹⁶²⁾ obtinrent l'expression des suscepti-

bilités pour des systèmes électroniques localisés et BUTCHER & MACLEAN⁽¹⁹⁶³⁾ pour

les systèmes électroniques décrits par des fonctions de Bloch. Des mesures de plus en plus précises permettaient d'obtenir des valeurs et étudier le comportement de ces coefficients dans différents domaines de fréquences

optiques. Ainsi, MILLER (1964), PATEL (1966) et autres mesuraient les susceptibilités du second ordre dans le domaine de transparence de différents cristaux. CHANG, DUCUING & BLOEMBERGEN (1965) étudiaient par la méthode des ondes réfléchies la dispersion de ce coefficient dans le domaine de transitions électroniques alors que FAUST & HENRY (1966) étudiaient la dispersion de ces mêmes coefficients près d'une fréquence du réseau. Des études semblables furent réalisées pour la susceptibilité du troisième ordre qui est liée à un grand nombre de phénomènes comme l'absorption à deux photons, l'effet Raman, la génération de la fréquence triple pour ne mentionner que quelques uns.

Avant d'aborder l'étude quantique des susceptibilités, c'est d'un certain intérêt d'illustrer par un exemple classique un mécanisme de polarisation non-linéaire (LAX, MAVROIDES & EDWARDS (1962); BLOEMBERGEN (1965)). Pour représenter les propriétés optiques linéaires des diélectriques DRUDE & LORENTZ supposèrent que les électrons de valence se maintenaient en positions d'équilibre par une force de rappel linéaire et se déplaçaient sous l'action d'un champ électrique. Ce modèle peut être généralisé pour inclure des effets nonlinéaires optiques en introduisant des termes nonlinéaires dans la force de rappel. Considérons alors comme modèle simplifié pour un diélectrique nonlinéaire un ensemble d'oscillateurs anharmoniques unidimensionnels sans amortissement avec charge e et masse m . Sous l'action d'un champ optique $E(\omega)e^{i\omega t} + E(-\omega)e^{-i\omega t}$ le déplacement x d'un oscillateur de sa position d'équilibre satisfait à l'équation

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x + \beta x^2 = \frac{e}{m} \{E(\omega)e^{i\omega t} + E(-\omega)e^{-i\omega t}\}$$

où ω_0 est la fréquence de résonance de l'oscillateur linéaire et β est le paramètre d'anharmonicité. Cette équation peut être résolue pour x en séries de puissances du champ, $x = x^{(1)} + x^{(2)}$. La polarisation est donnée par $P = Nex$ où N est le nombre d'oscillateurs anharmoniques par unité de volume. Au premier ordre, on obtient :

$$P^{(1)} = \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \{E(\omega)e^{i\omega t} + E(-\omega)e^{-i\omega t}\}$$

Ceci peut se mettre sous la forme

$$P^{(1)}(\omega) = \chi^{(1)}(\omega)E(\omega)$$

où

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

est l'expression à un oscillateur de la susceptibilité linéaire de DRUDE-LORENTZ dans le domaine de transparence du milieu diélectrique.

Au second ordre, on obtient :

$$P^{(2)} = -\beta \frac{Ne^3}{m^2} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} \left\{ \frac{E^2(\omega)e^{2i\omega t}}{\omega_0^2 - 4\omega^2} + \frac{E^2(\omega)e^{-2i\omega t}}{\omega_0^2 - 4\omega^2} + \frac{2|E(\omega)|^2}{\omega_0^2} \right\}$$

Cette polarisation quadratique contient des termes en fréquence 2ω qui seront les sources des ondes harmoniques et un terme indépendant de la fréquence qui représente l'effet de rectification optique créée par un champ optique intense. En termes de susceptibilités, on a :

$$P^{(2)}(2\omega) = \chi^{(2)}(\omega, \omega)E^2(\omega)$$

où

$$\chi^{(2)}(\omega, \omega) = -\beta \frac{Ne^3}{m^2} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2)(\omega_0^2 - \omega^2)(\omega_0^2 - 4\omega^2)}$$

c'est la susceptibilité du second ordre qui décrit la création de l'harmonique et

$$P^{(2)}(0) = \chi^{(2)}(\omega, -\omega)E(\omega)E(-\omega)$$

où

$$\chi^{(2)}(\omega, -\omega) = -\beta \frac{Ne^3}{m^2} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2)(\omega_0^2 - \omega^2)\omega_0^2}$$

c'est la susceptibilité du second ordre qui décrit la rectification optique.

La polarisation $P^{(2)}$ existe seulement si le paramètre d'anharmonicité est différent de 0, c'est-à-dire si le milieu n'a pas un centre d'inversion.

Dans ce cas, suivant BLOEMBERGEN (1965), on peut estimer l'ordre de grandeur de β en postulant que lorsque x est de l'ordre de l'espace entre oscil-

lateurs, le terme anharmonique $\frac{1}{3}\beta x^3$ dans l'expression de l'énergie est du même ordre que le terme linéaire, c'est-à-dire de l'ordre de l'énergie de liaison de l'électron : $\beta \approx \frac{\omega_0^2}{\alpha}$. GARETT & ROBINSON (1966) ont utilisé cette remarque pour justifier la règle empirique de MILLER (MILLER (1964)).

Pour ce modèle unidimensionnel, cette règle stipule que

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega, \omega) = \delta \chi_{ii}^{(1)}(2\omega) \chi_{jj}^{(1)}(\omega) \chi_{kk}^{(1)}(\omega)$$

où δ est approximativement indépendant du matériau et de l'ordre de $2 \cdot 10^{-6}$

u.é.s. D'après ce qui vient d'être dit précédemment, on obtient que

$\delta \approx m\omega_0^2 N^{5/3} e^3$ qui est effectivement assez constant pour différents matériaux et du bon ordre de grandeur.

Ces modèles classiques sont tout au plus utiles pour une discussion qualitative du mécanisme qui donne lieu aux non-linéarités optiques. De plus leur domaine de validité à priori est mal défini. Pourtant les mesures de plus en plus précises et le besoin de nouveaux cristaux avec des propriétés non-linéaires prescrites exigent une étude systématique de ces coefficients et de leur relation à des données & caractéristiques structurelles du milieu. Ceci ne peut être mené que par un calcul rigoureux quantique de ces coefficients qui, ultérieurement, permettra de formuler des règles concernant la relation de ces coefficients aux propriétés microscopiques du milieu.

Dans le premier chapitre, nous donnons une expression générale de la susceptibilité du second ordre pour un cristal parfait dans l'approximation de BORN-OPPENHEIMER et nous montrons que celle-ci consiste en trois contributions que nous désignons par contribution électronique, hybride & ionique respectivement.

Une méthode de calcul rigoureux de la contribution électronique dans le domaine de transparence d'un diélectrique est donnée dans le chapitre II et appliquée au cas du calcul de ce coefficient pour les composés semiconducteurs III-V.

Les conclusions tirées de ce cas précis nous permettent de construire un modèle simple mais assez général qui rend bien compte du comportement et de la grandeur du terme électronique dans les cristaux à caractère partiellement covalent. Ceci fait l'objet d'étude du chapitre III.

La contribution hybride est discutée dans le chapitre IV. Le cas des composés semiconducteurs III-V est explicitement considéré et le modèle diélectrique de PHILLIPS (1968) est utilisé pour le calcul de cette contribution dans ces composés. Ceci nous permet d'obtenir en particulier le mécanisme de l'effet électrooptique dans ces composés et de donner une interprétation de l'expérience de FAUST & HENRY (1966). Finalement la contribution ionique est sommairement discutée.

Dans le chapitre V nous étendons la méthode de calcul utilisée au chapitre II au cas des susceptibilités du troisième ordre dans les cristaux cubiques dans leur domaine de transparence. La dispersion de cette quantité de part et d'autre de ce domaine de fréquences est aussi sommairement discutée.

Afin d'assurer une certaine cohérence dans la présentation du texte, nous avons inclus trois appendices traitant des questions d'ordre technique.

.../

CHAPITRE I

SUSCEPTIBILITE DU SECOND ORDRE POUR UN CRISTAL DIELECTRIQUE PARFAIT

Nous nous proposons de dériver l'expression de la susceptibilité du second ordre $\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ qui détermine partiellement la polarisation du second ordre induite à la fréquence $\omega_1 + \omega_2$ quand deux ondes optiques monochromatiques de fréquences ω_1 & ω_2 respectivement interagissent au sein d'un cristal diélectrique parfait, soit

$$\underline{P}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \underline{r}) = \chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) \underline{E}(\omega_1, \underline{r}) \underline{E}(\omega_2, \underline{r}) \quad (\text{I.01})$$

où $\underline{E}(\omega_i)$ sont les champs électriques macroscopiques.

A l'échelle microscopique, cette polarisation nonlinéaire est due aux dipôles du second ordre induits sur chaque élément de volume par le champ local, les charges dans un cristal diélectrique étant supposées localisées dans des éléments de volume de dimensions petites par rapport aux longueurs d'ondes des champs. Nous obtiendrons d'abord la polarisabilité microscopique du second ordre, $\underline{\beta}(\omega_1, \omega_2)$, qui détermine le moment induit sur un tel élément de volume sous l'action des champs électriques. La relation de $\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ en termes de $\underline{\beta}(\omega_1, \omega_2)$ se complique par le fait que le champ agissant sur un élément de volume n'est pas le même que le champ macroscopique. Ce problème sera discuté qualitativement dans ce chapitre.

Il convient d'introduire la polarisabilité macroscopique du second ordre $\tilde{\underline{\beta}}(\omega_1, \omega_2)$ d'un élément de volume du cristal par la relation

$$\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = N \tilde{\underline{\beta}}(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{V} \tilde{\underline{\beta}}(\omega_1, \omega_2) \quad (\text{I.02})$$

où N est le nombre d'éléments de volume V par unité de volume.

Nous commençons cette étude par un court rappel de la dérivation de la polarisabilité microscopique du second ordre pour un ensemble de particules chargées et nous passons ensuite au cas d'un cristal diélectrique parfait.

A. DEFINITION DE LA POLARISABILITE MICROSCOPIQUE DU SECOND ORDRE. Approximation dipolaire.

Nous allons étudier le comportement dynamique d'un ensemble de particules chargées sous l'influence du champ électrodynamique. Nous considérons un volume V des dimensions petites par rapport à la longueur d'onde du rayonnement incident et soit e_i , m_i , $\underline{r}_i$ & $\underline{p}_i$ les charges, masses, positions et moments des particules lourdes ou légères, contenues dans le volume V . Celles-ci peuvent être en fait aussi bien les électrons et les noyaux d'un cristal comme tout autre ensemble de particules chargées interagissant entre elles dans le volume V .

Soit

$$H_o(\underline{p}_1, \underline{p}_2, \dots; \underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots) = H_o(\underline{p}_i; \underline{r}_i)$$

le hamiltonien du système ayant des fonctions propres indépendantes du temps, $\underline{U}_n$, et les énergies, E_n , solutions de l'équation de Schrödinger

$$H_o \underline{U}_n = E_n \underline{U}_n$$

où n désigne globalement l'ensemble de nombres quantiques spécifiant un état du système; les $\underline{U}_n$ forment un ensemble complet de fonctions orthogonales avec la relation de fermeture

$$\sum_n \underline{U}_n \underline{U}_n = 1$$

Nous supposons de plus que le système est neutre dans son ensemble.

Sous l'influence du champ électromagnétique, l'état du système de particules chargées est perturbé et des courants oscillatoires vont s'induire dans le milieu. Considérons la situation où seules deux ondes planes monochromatiques de fréquence ω_1 & ω_2 et vecteurs d'onde $\underline{q}_1$ et $\underline{q}_2$ respectivement agissent sur le système matériel. Leur potentiel vecteur est

$$\underline{A}(\underline{r}, t) = \underline{A}(\omega_1) e^{i(\underline{q}_1 \cdot \underline{r} - \omega_1 t)} + \underline{A}(\omega_2) e^{i(\underline{q}_2 \cdot \underline{r} - \omega_2 t)} + c.c.$$

En supposant cette expression pour le potentiel vecteur, nous négligeons ses variations rapides dans l'espace et nous gardons uniquement sa valeur moyenne spatiale. Ceci revient à négliger la distinction entre le champ macroscopique et le champ microscopique qui polarise les charges du système. (ADLER (1962), WISER (1963)).

Le hamiltonien du système perturbé est

$$H(t) = H_0(\underline{p}_i - \frac{e_i}{c} \underline{A}(\underline{r}_i, t); \underline{r}_i)$$

Soit

$$H(t) = H_0(\underline{p}_i; \underline{r}_i) + H^I(t)$$

où

$$H^I(t) = - \sum_i \frac{e_i}{2m_i c} \{ \underline{A}(\underline{r}_i, t) \underline{p}_i + \underline{p}_i \underline{A}(\underline{r}_i, t) \} + \sum_i \frac{e_i^2}{2m_i c^2} A^2(\underline{r}_i, t) \quad (I.03)$$

La jauge de Coulomb a été utilisée et les effets dûs au spin ont été négligés.

L'expression (I.03) est la forme générale du hamiltonien d'interaction et la seule appropriée pour étudier la réponse à des champs électromagnétiques des systèmes non-localisés comme les électrons décrits par des états de Bloch dans les métaux. Pour des isolants où les électrons sont plus ou moins localisés dans des régions de dimensions très petites par rapport à la longueur d'onde du champ électromagnétique, on peut montrer par une transformation canonique (GOEPPERT-MAYER(1931), FIUTAK(1963)) que (I.03) est équivalent à un hamiltonien d'interaction développé en multipôles localisés :

$$H^I(t) = - \underline{P} \cdot \underline{E}(\underline{R}, t) - \underline{M} \cdot \underline{M}(\underline{R}, t) - \underline{Q} \cdot \underline{\nabla}_R \underline{E}(\underline{R}, t) \quad (I.04)$$

où nous avons gardé les termes jusqu'au quadrupole électrique et le dipole magnétique; $\underline{E}(\underline{R}, t)$ est le champ électrique conjugué au potentiel vecteur $\underline{A}$

$$\underline{A}(\underline{R}, t) = - c \int_{-\infty}^t \underline{E}(\underline{R}, \tau) d\tau$$

et $\underline{H}(\underline{R}, t)$ est le champ magnétique correspondant

$$\underline{H}(\underline{R}, t) = \underline{\nabla}_R \times \underline{A}(\underline{R}, t)$$

les opérateurs matériels qui figurent dans (I.04) sont définis par

$$\underline{P} = \sum_i e_i \underline{r}_i$$

$$\underline{Q} = \frac{1}{2} \sum_i e_i \underline{r}_i \underline{r}_i$$

$$\underline{M} = \sum_i \frac{e_i}{2m_i c} \underline{r}_i \times \underline{p}_i$$

où $\underline{r}_i$ est le vecteur de position de la particule i par rapport à une origine $\underline{R}$ et la sommation est sur toutes les particules chargées contenues dans le volume V . Pour des charges localisées, le terme dipolaire $\underline{P}$ est le plus important. En effet, si nous désignons par a une dimension caractéristique du volume considéré et par λ la longueur d'onde d'une des ondes incidentes, alors $P \approx ea$ et $Q \approx \frac{1}{2}ea^2 = ea(\frac{a}{\lambda})$. Pour des fréquences optiques $a \ll \lambda$ et par conséquent dans le domaine des fréquences en-dessous de celui de rayons X la contribution dipolaire est la plus importante. De plus pour des particules non-relativistes $\langle p_i \rangle / m_i c \ll 1$ et le terme magnétique est également négligeable par rapport au terme dipolaire. Nous négligeons les termes quadrupolaires & magnétiques par la suite et nous cherchons la valeur moyenne de l'opérateur moment dipolaire $\underline{P}$ du système perturbé par

$$H^I(\underline{R}, t) = - \underline{P} \cdot \underline{E}(\underline{R}, t) = - \sum_s \underline{P} \cdot \underline{E}(\underline{R}, \omega_s) e^{-i\omega_s t} \quad (I.05)$$

où $\omega_s = \pm \omega_1, \pm \omega_2$. Cette valeur moyenne est définie par

$$\langle \underline{P} \rangle = \text{Tr} \rho \underline{P}$$

où ρ est la matrice densité du système perturbé. Elle satisfait à l'équation de Liouville

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{1}{i} [\underline{H}(t), \rho(t)] - \left\{ \frac{d\rho}{dt} \right\}_{\text{Rel.}}$$

qui décrit d'une manière compacte le comportement dynamique du système de particules chargées en interaction avec le champ électromagnétique; le dernier terme a été inclus pour tenir compte d'une manière phénoménologique de la relaxation du système. La solution de cette équation a régime permanent, à des perturbations du type (I.05) et avec la condition initiale

$$\rho^{(0)} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H_0}{kT}}$$

où Z est la fonction de partition et T la température absolue, s'obtient par itération après transformation en représentation d'interaction (SHEN & BLOEMBERGEN (1963), FAIN & YASCHIN (1963)). On obtient

$$\rho(t) = \rho^{(0)} + \rho^{(1)}(t) + \rho^{(2)}(t)$$

Soit en forme matricielle

$$\rho_{nn}^{(0)} = Z^{-1} e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

$$\rho_{nn'}^{(1)}(t) = - \sum_s \langle P \rangle_{nn} E(R, \omega_s) (\rho_{n'n}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \frac{e^{-i(\omega_s - \omega_{nn'})t}}{\hbar(\omega_s - \omega_{nn'} + i\Gamma_{nn'})}$$

$$\rho_{nn'}^{(2)}(t) = \sum_s \sum_t \langle P \rangle_{nn} E(R, \omega_s) \langle P \rangle_{nn''} E(R, \omega_t) \left\{ \frac{\rho_{n'n''}^{(0)} - \rho_{n''n}^{(0)}}{\hbar(\omega_t - \omega_{n''n'} + i\Gamma_{n''n'})} + \frac{\rho_{n''n}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}}{\hbar(\omega_s - \omega_{nn''} + i\Gamma_{nn''})} \right\} \frac{e^{-i(\omega_s + \omega_t - \omega_{nn'})t}}{\hbar(\omega_s + \omega_t - \omega_{nn'} + i\Gamma_{nn'})}$$

où Γ sont des quantités positives décrivant la relaxation du système. La valeur moyenne de $\underline{P}$ s'écrit alors

$$\langle \underline{P} \rangle = \underline{P}^{(0)} + \underline{P}^{(1)} + \underline{P}^{(2)}$$

où

$$P_i^{(0)} = \sum_n \langle P_i \rangle_{nn} \rho_{nn}^{(0)}$$

$$P_i^{(1)}(\omega_s) = \alpha_{ij}(\omega_s) E_j(R, \omega_s) \quad (I.06)$$

$$P_i^{(2)}(\omega_s + \omega_t) = \beta_{ijk}(\omega_s, \omega_t) E_j(R, \omega_s) E_k(R, \omega_t) \quad (I.07)$$

où

$$\alpha_{ij}(\omega_s) = \sum_{n,n'} (\rho_{n'n}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \frac{\langle P_i \rangle_{nn'} \langle P_j \rangle_{n'n}}{\hbar(\omega_s + \omega_{nn'} + i\Gamma_{nn'})}$$

$$\beta_{ijk}(\omega_s, \omega_t) = \sum_{\{st\}} \sum_{n,n',n''} \left\{ \frac{\rho_{nn''}^{(0)} - \rho_{n''n}^{(0)}}{\hbar(\omega_t - \omega_{n''n'} + i\Gamma_{n''n'})} + \frac{\rho_{n''n}^{(0)} - \rho_{nn'}^{(0)}}{\hbar(\omega_s - \omega_{n'n''} + i\Gamma_{n'n''})} \right\} \frac{\langle P_i \rangle_{nn'} \langle P_j \rangle_{n'n''} \langle P_k \rangle_{n''n}}{\hbar(\omega_s + \omega_t - \omega_{n'n} + i\Gamma_{n'n})}$$

sont les polarisabilités électriques du premier et second ordre respectivement

dans l'approximation dipolaire; $\sum_{\{s,t\}}$ désigne sommation sur tous les termes obtenus par permutation de couples $\{j, \omega_s\}$ & $\{k, \omega_t\}$. Négligeons la relaxation et utilisons l'identité

$$\frac{1}{(\omega_s + \omega_t - \omega_{n'n})(\omega_t - \omega_{n'n''})} + \frac{1}{(\omega_s + \omega_t - \omega_{n'n})(\omega_s - \omega_{n''n})} = \frac{1}{(\omega_t + \omega_{n''n})(\omega_s - \omega_{n''n})}$$

dans l'expression de β ainsi obtenue. Après réarrangement des termes, on obtient

.../

$$\beta_{ijk}(\omega_s, \omega_t) = \sum_{n, n', n''} \sum_{nn}^{(o)} \frac{\langle \hat{P}_i \rangle_{nn'} \langle \hat{P}_j \rangle_{n'n''} \langle \hat{P}_k \rangle_{n''n}}{\hbar^2 (\omega_s + \omega_t - \omega_{n'n}) (\omega_t - \omega_{n''n})} \quad (I.08)$$

où $\hat{P}_i = P_i - \langle n | P_i | n \rangle$ et $\sum$ désigne sommation sur tous les termes obtenus par permutations de couples $\{i, \omega_o\}, \{j, \omega_s\} \& (k, \omega_t)$ où nous avons introduit $\omega_o = -\omega_s - \omega_t$. C'est cette expression de la polarisabilité du second ordre qu'on va considérer par la suite.

Les polarisabilités α & β réfèrent à l'ensemble de particules contenues dans le volume V ; elles dépendent par conséquent du volume V . On peut définir formellement des susceptibilités microscopiques du premier & second ordre par les relations

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_s) = \frac{1}{V} \alpha_{ij}(\omega_s) \quad (I.09)$$

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_s, \omega_t) = \frac{1}{V} \beta_{ijk}(\omega_s, \omega_t) \quad (I.10)$$

respectivement. Ces quantités sont indépendantes du volume .

B. POLARISABILITE DU SECOND ORDRE D'UN CRISTAL DIELECTRIQUE PARFAIT

1) Approximation BORN-OPPENHEIMER

Nous appliquons les formules précédentes pour obtenir la polarisabilité dipolaire microscopique du second ordre d'un cristal parfait. Pour cela, nous considérons une portion quelconque du cristal de dimensions petites par rapport aux longueurs d'ondes mais grandes par rapport aux dimensions d'une cellule unité et nous supposons que le champ macroscopique agissant sur cette portion a le même effet qu'un champ extérieur. Pour appliquer les formules (I.08) dans ce cas, il faut tenir compte des caractéristiques physiques & géométriques du milieu ainsi que des fréquences des champs par rapport aux fréquences propres du milieu. Le spectre optique d'un cristal consiste en deux régions, la région de basses fréquences dûes aux vibrations collectives du réseau et la région de hautes fréquences dûes aux transitions électroniques. Pour un cristal parfait, ces deux régions sont bien séparées et, suivant la position des fréquences incidentes par rapport à ces deux régions,

différents mécanismes contribuent à $\chi^{(2)}$. Nous utilisons l'approximation de BORN-OPPENHEIMER (1927) pour décrire les états quantiques du système. Cette approximation a été bien justifiée pour les cristaux et les groupes moléculaires et a été utilisée par PLACZEK (1934) pour obtenir l'expression de la polarisabilité linéaire. Dans cette approximation, l'ensemble de noyaux et électrons contenus dans le volume V sans champs extérieurs est décrit par des fonctions propres du type

$$\Psi_{ev}(\underline{x}, \underline{X}) = \chi_{ev}(\underline{X}) \phi_e(\underline{x}, \underline{X}) \quad (I.11)$$

$\underline{x}$ & $\underline{X}$ désignent collectivement les positions électroniques et nucléaires respectivement, $\phi_e(\underline{x}, \underline{X})$ est la fonction d'onde du système d'électrons dans le potentiel des noyaux qui sont tenus fixes à une position arbitraire $\underline{X}$, e étant le nombre quantique spécifiant cette fonction avec valeur propre $E_e(\underline{X})$ qui est fonction de $\underline{X}$; $\chi_{ev}(\underline{X})$ représente la fonction d'onde des noyaux dans le potentiel effectif $E_e(\underline{X})$ avec valeur propre correspondante ϵ_{ev} . Le hamiltonien du système est

$$H_O = T_N + T_E + V(\underline{x}, \underline{X}) \quad (I.12)$$

où T_N & T_E sont les opérateurs énergies cinétiques pour les noyaux et les électrons respectivement, $V(\underline{x}, \underline{X})$ est l'opérateur énergie potentielle de toutes les interactions entre toutes les particules de l'élément de volume considéré. Dans cette approximation, le problème de valeurs propres se décompose en deux comme suit :

$$H_E \phi_e(\underline{x}, \underline{X}) = \{T_E + V(\underline{x}, \underline{X})\} \phi_e(\underline{x}, \underline{X}) = E_e(\underline{X}) \phi_e(\underline{x}, \underline{X}) \quad (I.13a)$$

$$H_N \chi_{ev}(\underline{X}) = \{T_N + E_e(\underline{X})\} \chi_{ev}(\underline{X}) = \epsilon_{ev} \chi_{ev}(\underline{X}) \quad (I.13b)$$

Nous examinons d'abord l'état fondamental du système électronique dont l'énergie sera désignée par $E_O(\underline{X})$ qui est une fonction de la configuration nucléaire d'équilibre $\underline{X}_O$ sera obtenue par la condition que $E_O(\underline{X}_O)$ doit être un minimum. On peut alors développer $E_O(\underline{X})$ en séries de

puissances aux déplacements $\underline{u} = \underline{X} - \underline{X}_0$ de cette position d'équilibre. Nous désignons par $\underline{X}(\ell)$ l'origine de la cellule ℓ , par $\underline{X}_k^{(\ell)}$ la position du noyau k dans la cellule ℓ et par $\underline{u}_k^{(\ell)}$ le déplacement du noyau k de sa position d'équilibre dans la cellule ℓ . Nous obtenons alors l'expression suivante pour $E_0(\underline{X})$ en gardant des termes jusqu'au troisième ordre :

$$E_0(\underline{X}) = E_0(\underline{X}_0) + \frac{1}{2} \sum_{\ell k \alpha} \sum_{\ell' k' \beta} \bar{E}_{\alpha\beta\gamma}^{(\ell\ell')} u_{\alpha}^{(\ell)} u_{\beta}^{(\ell')} + \frac{1}{6} \sum_{\ell k \alpha} \sum_{\ell' k' \beta} \sum_{\ell'' k'' \gamma} E_{\alpha\beta\gamma}^{(\ell\ell'\ell'')} u_{\alpha}^{(\ell)} u_{\beta}^{(\ell')} u_{\gamma}^{(\ell'')} \quad (\text{I.14 a})$$

où $E_{\alpha\beta\gamma}$, $\bar{E}_{\alpha\beta\gamma}$ sont les coefficients du développement.

Le terme linéaire ne figure pas, étant nul à cause de la condition d'équilibre du réseau; N est le nombre de cellules dans le volume considéré.

Nous introduisons les modes normaux de vibration par la transformation:

$$u_{\alpha}^{(\ell)} = \frac{1}{\sqrt{Nm_k}} \sum_{\sigma} Q\left(\frac{\underline{q}}{\sigma}\right) e_{\alpha}\left(k \left| \frac{\underline{q}}{\sigma} \right.\right) e^{2\pi i \underline{q} \cdot \underline{X}(\ell)} \quad (\text{I.15})$$

où m_k est la masse du noyau k , σ désigne la branche de phonon, $\underline{q}$ le vecteur d'onde et $e_{\alpha}(k|\frac{\underline{q}}{\sigma})$ le vecteur propre du mode normal $\underline{q}\sigma$ de fréquence $\omega_{\underline{q}\sigma}$ qui sont obtenus par la solution du problème dynamique des valeurs propres. En substituant dans (I.14a) on obtient

$$E_0(\underline{X}) = E_0(\underline{X}_0) + \frac{1}{2} \sum_{\underline{q}\sigma\sigma'} \omega_{\underline{q}\sigma}^2 Q\left(\frac{-\underline{q}}{\sigma}\right) Q\left(\frac{\underline{q}}{\sigma'}\right) + \frac{1}{6\sqrt{N}} \sum_{\underline{q}\underline{q}'\underline{q}''} q_{\sigma} q_{\sigma'} q_{\sigma''} \phi^{(3)}\left(\frac{\underline{q}}{\sigma} \frac{\underline{q}'}{\sigma'} \frac{\underline{q}''}{\sigma''}\right) Q\left(\frac{\underline{q}}{\sigma}\right) Q\left(\frac{\underline{q}'}{\sigma'}\right) Q\left(\frac{\underline{q}''}{\sigma''}\right) \quad (\text{I.14b})$$

où

$$\phi^{(3)}\left(\frac{\underline{q}}{\sigma} \frac{\underline{q}'}{\sigma'} \frac{\underline{q}''}{\sigma''}\right) = \Delta(\underline{q} + \underline{q}' + \underline{q}'') \sum_{\ell k \alpha} \sum_{\ell' k' \beta} \sum_{\ell'' k'' \gamma} \bar{E}_{\alpha\beta\gamma}^{(\ell\ell'\ell'')} u_{\alpha}^{(\ell)} u_{\beta}^{(\ell')} u_{\gamma}^{(\ell'')} \frac{1}{(m_k m_{k'} m_{k''})^{1/2}} e_{\alpha}\left(k \left| \frac{\underline{q}}{\sigma} \right.\right) e_{\beta}\left(k' \left| \frac{\underline{q}'}{\sigma'} \right.\right) e_{\gamma}\left(k'' \left| \frac{\underline{q}''}{\sigma''} \right.\right) e^{2\pi i \{ \underline{q} \cdot \underline{X}(\ell) + \underline{q}' \cdot \underline{X}(\ell') + \underline{q}'' \cdot \underline{X}(\ell'') \}} \quad (\text{I.16})$$

et $\Delta(\underline{q} + \underline{q}' + \underline{q}'')$ assure la conservation des vecteurs d'ondes; **il est défini par**, $\Delta(\underline{q}) = 0$ sauf si $\underline{q} = 0$. Cette expression de E_0 substituée dans (I.13 b) permet d'obtenir le hamiltonien décrivant les faibles mouvements des noyaux en termes de phonons. Le résultat est (voir par exemple COCHRAN & COWLEY (1967))

$$H_N = H_N^0 + H_N^A = \frac{1}{2} \sum_{\underline{q}, \underline{\sigma}} \left\{ P(\frac{\underline{q}}{\sigma}) P(-\frac{\underline{q}}{\sigma}) + \omega_{\underline{q}, \underline{\sigma}}^2 Q(\frac{\underline{q}}{\sigma}) Q(-\frac{\underline{q}}{\sigma}) \right\} + \frac{1}{6\sqrt{N}} \sum_{\underline{q}, \underline{\sigma}, \underline{q}', \underline{\sigma}'} \phi^{(3)}(\frac{\underline{q}, \underline{q}', \underline{q}''}{\sigma, \sigma', \sigma''}) Q(\frac{\underline{q}}{\sigma}) Q(\frac{\underline{q}'}{\sigma'}) Q(\frac{\underline{q}''}{\sigma''}) \quad (I.17)$$

où $P(\frac{\underline{q}}{\sigma})$ sont les moments conjugués aux $Q(\frac{\underline{q}}{\sigma})$. La discussion précédente peut être étendue sans difficultés à tous les états électroniques au-dessus de l'état électronique fondamental.

Le premier terme dans (I.17), H_N^0 , représente une somme d'oscillateurs harmoniques indépendants. Ses fonctions d'ondes sont des produits des fonctions d'onde d'oscillateurs harmoniques, $\xi_{\underline{ev}}(Q(\frac{\underline{q}}{\sigma}))$, et seront désignées par $\xi_{\underline{ev}}(Q)$ où $\underline{v}$ désigne l'ensemble de $\{v_{\underline{q}, \underline{\sigma}}\}$ et $v_{\underline{q}, \underline{\sigma}} = 0, 1, 2, \dots$ est le nombre d'occupation de l'oscillateur $\underline{q}, \underline{\sigma}$. Le second terme, H_N^A , introduit un couplage entre oscillateurs et sera considéré comme une perturbation. Les fonctions d'onde complètes $\chi_{\underline{ev}}$ pour le mouvement faible des noyaux sont alors des fonctions d'ondes d'oscillateurs harmoniques perturbées au premier ordre par H_N^A . Nous utiliserons les mêmes nombres quantiques pour désigner $\chi_{\underline{ev}}$ et sa partie non perturbée $\xi_{\underline{ev}} = \prod_{\underline{\sigma}} \xi_{\underline{eq}, \underline{\sigma}}$. Les règles de sélection et les éléments de matrice non nuls de $Q_{\underline{\sigma}}, Q_{\underline{\sigma}} Q_{\underline{\tau}}$ & $Q_{\underline{\sigma}} Q_{\underline{\tau}} Q_{\underline{v}}$ entre différentes $\xi_{\underline{ev}}$ sont

$$\int \xi_{\underline{ev}} Q_{\underline{\sigma}} \xi_{\underline{ev}'} = \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\underline{\sigma}}} (v_{\underline{\sigma}} + \frac{1}{2}(1+v_{\underline{\sigma}'} - v_{\underline{\sigma}})) \right)^{1/2} \quad (I.18a)$$

s'annule sauf si $v_{\underline{\sigma}'} - v_{\underline{\sigma}} = \pm 1$ & $v_{\underline{\tau}'} = v_{\underline{\tau}}$ pour $\underline{\tau} \neq \underline{\sigma}$

$$\int \xi_{\underline{ev}} Q_{\underline{\sigma}} Q_{\underline{\tau}} \xi_{\underline{ev}'} = \left(\frac{\hbar^2}{4\omega_{\underline{\sigma}} \omega_{\underline{\tau}}} (v_{\underline{\sigma}} + \frac{1}{2}(1+v_{\underline{\sigma}'} - v_{\underline{\sigma}})) (v_{\underline{\tau}} + \frac{1}{2}(1+v_{\underline{\tau}'} - v_{\underline{\tau}})) \right)^{1/2} \quad (I.18b)$$

s'annule sauf si $v_{\underline{\sigma}'} - v_{\underline{\sigma}} = \pm 1$, $v_{\underline{\tau}'} - v_{\underline{\tau}} = \pm 1$ & $v_{\underline{v}'} = v_{\underline{v}}$ pour $\underline{v} \neq \underline{\sigma}, \underline{\tau}$

$$\int \xi_{\underline{ev}} Q_{\underline{\sigma}} Q_{\underline{\tau}} Q_{\underline{v}} \xi_{\underline{ev}'} = \left(\frac{\hbar^3}{8\omega_{\underline{\sigma}} \omega_{\underline{\tau}} \omega_{\underline{v}}} (v_{\underline{\sigma}} + \frac{1}{2}(1+v_{\underline{\sigma}'} - v_{\underline{\sigma}})) (v_{\underline{\tau}} + \frac{1}{2}(1+v_{\underline{\tau}'} - v_{\underline{\tau}})) (v_{\underline{v}} + \frac{1}{2}(1+v_{\underline{v}'} - v_{\underline{v}})) \right)^{1/2} \quad (I.18c)$$

s'annule sauf si $v_{\underline{\sigma}'} - v_{\underline{\sigma}} = \pm 1, v_{\underline{\tau}'} - v_{\underline{\tau}} = \pm 1, v_{\underline{v}'} - v_{\underline{v}} = \pm 1$ et $v_{\underline{s}'} = v_{\underline{s}}$ pour $\underline{s} \neq \underline{\sigma}, \underline{\tau}, \underline{v}$

2) Polarisabilité microscopique du second ordre

Avec cette description quantique du cristal parfait (DUCUING & FLYTZANIS (1970)) nous procédons maintenant pour obtenir l'expression de $\beta_{ijk}(\omega_1, \omega_2)$.

L'expression explicite de l'opérateur moment dipolaire électrique est

$$\underline{P} = \underline{M}(\underline{x}, \underline{X}) = -e \sum_i \underline{x}_i + e \sum_{\ell} \sum_K Z_K \underline{X}_K^{(\ell)} \quad (\text{I.19})$$

où i désigne les électrons, ℓ les cellules et k les noyaux d'une cellule;

$Z_K e$ est la charge du noyau k dans une cellule.

En général, seul, l'état électronique fondamental est peuplé et nous considérons par la suite uniquement les propriétés diélectriques de cet état que nous désignons par $|e_o\rangle$ et par $|\underline{v}_o\rangle$ les états vibrationnels correspondants. Les états n qui entrent dans l'expression (I.08) sont de la forme $|e, \underline{v}_e\rangle \equiv |e\rangle |\underline{v}_e\rangle$ ou en configuration spatiale $\phi_e(\underline{x}, \underline{X}) \chi_{e\underline{v}}(\underline{X})$; les énergies correspondantes sont : $E_n \equiv E_{e\underline{v}} = E_e + \varepsilon_{e\underline{v}}$

Nous introduisons le moment dipolaire de l'état électronique fondamental

$$\underline{M}(\underline{X}) = \int \phi_{e_o}(\underline{x}, \underline{X}) \underline{M}(\underline{x}, \underline{X}) \phi_{e_o}(\underline{x}, \underline{X}) d\underline{x} \quad (\text{I.20})$$

qui, pour des petits déplacements $\underline{u}$ peut être développé en séries de Taylor (BORN & HUANG (1954))

$$M_{\alpha}(\underline{X}) = M_{\alpha}^{(0)} + \sum_{\ell k} M_{\alpha, \beta} u_{\beta}^{(\ell)}(k) + \frac{1}{2} \sum_{\ell k} \sum_{\ell' k'} M_{\alpha, \beta \gamma}^{(\ell \ell')} u_{\beta}^{(\ell)}(k) u_{\gamma}^{(\ell')}(k')$$

où nous sommes limités aux termes quadratiques; $M_{\alpha, \beta}$ et $M_{\alpha, \beta \gamma}$ sont les coefficients du développement. Après transformation en coordonnées normales et tenant compte du fait que dans l'approximation dipolaire le champ électromagnétique optique interagit uniquement avec des modes de petits vecteurs d'onde, on obtient :

$$M_{\alpha}(\underline{X}) = M_{\alpha}^{(0)} + \sqrt{N} \sum_{\sigma} M_{\alpha}^{(1)} \begin{pmatrix} 0 \\ \sigma \end{pmatrix} Q \begin{pmatrix} 0 \\ \sigma \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \sum_{\underline{q}, \sigma \sigma'} M_{\alpha}^{(2)} \begin{pmatrix} \underline{q} - \underline{q}' \\ \sigma \sigma' \end{pmatrix} Q \begin{pmatrix} \underline{q} \\ \sigma \end{pmatrix} Q \begin{pmatrix} -\underline{q}' \\ \sigma' \end{pmatrix} \quad (\text{I.21})$$

avec

$$M_{\alpha} \begin{pmatrix} \underline{q} - \underline{q}' \\ \sigma \sigma' \end{pmatrix} = \sum_{\ell k \beta k'} \sum_{\gamma} M_{\alpha, \beta \gamma}^{(\ell \ell')} \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} e_{\beta}(k | \frac{\underline{q}}{\sigma}) e_{\gamma}(k' | -\frac{\underline{q}'}{\sigma'}) e^{2\pi i \underline{q} \cdot \underline{X}(\ell)} \quad (\text{I.22})$$

$M_{\alpha}^{(1)} \begin{pmatrix} 0 \\ \sigma \end{pmatrix}$ est le tenseur charge effective qui mesure l'intensité du couplage de la branche du phonon σ avec le champ électromagnétique; $M_{\alpha}^{(2)} \begin{pmatrix} \underline{q} - \underline{q}' \\ \sigma \sigma' \end{pmatrix}$ exprime la modification de $M_{\alpha}^{(1)} \begin{pmatrix} \underline{q} \\ \sigma \end{pmatrix}$ due à la présence d'un autre phonon et on le désigne par moment dipolaire du second ordre; nous posons pour simplicité $M_{\alpha}^{(1)} \begin{pmatrix} 0 \\ \sigma \end{pmatrix} = M_{\alpha}^{(1)}(\sigma)$.

L'application directe de la formule (I.08) dans notre cas donne l'expression suivante pour β .

$$\beta_{ijk}(\omega_1, \omega_2) = \frac{\sum_{e, v_o} e_{ov_o} \sum_{e', v_e} e'_{v_e} \rho_{e_o v_o}^{(o)} \langle e_{ov_o} | \hat{M}_i(\underline{x}, \underline{X}) | e_{v_e} \rangle \langle e_{v_e} | \hat{M}_j(\underline{x}, \underline{X}) | e'_{v_e} \rangle \langle e'_{v_e} | \hat{M}_k(\underline{x}, \underline{X}) | e_{ov_o} \rangle}{(E_{ev_e} - E_{e_o v_o} - \hbar(\omega_1 + \omega_2)) (E_{e'v_e} - E_{e_o v_o} - \hbar\omega_2)} \quad (I.23)$$

où

$$\hat{M}_i(\underline{x}, \underline{X}) = M_i(\underline{x}, \underline{X}) - \langle v_{oo} | M_i(\underline{X}) | v_{oo} \rangle$$

Nous prenons la moyenne uniquement sur les états vibrationnels occupés de l'état électronique fondamentale et nous désignons par v_{oo} , l'état vibrationnel le plus bas.

Par rapport aux sommations sur les états intermédiaires $|e_{v_e}\rangle \equiv |e\rangle |v_e\rangle$ & $|e'_{v_e}\rangle \equiv |e'\rangle |v_e\rangle$, l'expression générale peut être décomposée en trois parties

$$\beta_{ijk}(\omega_1, \omega_2) = \beta'_{ijk}(\omega_1, \omega_2) + \beta''_{ijk}(\omega_1, \omega_2) + \beta'''_{ijk}(\omega_1, \omega_2) \quad (I.24)$$

qui correspondent aux trois cas suivants

- a) $|e\rangle$ et $|e'\rangle$ sont différents de $|e_o\rangle$,
- b) seulement un des états intermédiaires électroniques $|e'\rangle$ où $|e\rangle$ est égal à $|e_o\rangle$, c'est-à-dire $|e\rangle = |e_o\rangle$ & $|e'\rangle \neq |e_o\rangle$ et inversement, et
- c) $|e\rangle = |e'\rangle = |e_o\rangle$

Nous considérons les trois cas séparément

- a) cas, $|e\rangle \neq |e_o\rangle$ & $|e'\rangle \neq |e_o\rangle$; pour le premier cas on peut approximer

les différences d'énergies aux dénominateurs **dans l'expression (I.23)**

$$E_{ev_e} - E_{e_o v_o} = E_e - E_o + (\epsilon_{v_e} - \epsilon_{v_o}) \text{ par } E_e - E_o \text{ puisque on a toujours}$$

$E_e - E_o \gg \epsilon_{v_e} - \epsilon_{v_o}$. Cette approximation est permise tant que ω_1 ou $\omega_1 + \omega_2$ ne

sont pas au voisinage d'une des fréquences $(E_e - E_o)/\hbar$. La partie

concernée de l'expression (I.23) devient alors

.../

$$\beta'_{ijk}(\omega_1, \omega_2) = \sum_{\pi} \sum_{v_0} \rho^{(0)}_{e_0 v_0 e_0 v_0} \sum_{-e} \sum_{-e'} \frac{1}{(E_e - E_{e_0} - \hbar(\omega_1 + \omega_2))(E_{e'} - E_{e_0} - \hbar\omega_2)}$$

$$\frac{\langle v_0 | \langle e_0 | \hat{M}(\underline{x}, \underline{X}) | e \rangle | v_e \rangle \langle v_e | \langle e | \hat{M}(\underline{x}, \underline{X}) | e' \rangle | v_{e'} \rangle \langle e' | \hat{M}(\underline{x}, \underline{X}) | e_0 \rangle | v_0 \rangle}{(E_e - E_{e_0} - \hbar(\omega_1 + \omega_2))(E_{e'} - E_{e_0} - \hbar\omega_2)}$$

où $|e\rangle \neq |e_0\rangle$ & $|e'\rangle \neq |e_0\rangle$. Explicitons dans cette expression les fonctions d'onde entre lesquelles sont formés les éléments de matrice; nous obtenons

$$\beta'_{ijk}(\omega_1, \omega_2) = \sum_{\pi} \sum_e \sum_{e'} \sum_{v_0} \rho^{(0)}_{e_0 v_0 e_0 v_0} \sum_{-e} \sum_{-e'} \int d\underline{x} \int d\underline{X} \int d\underline{x}' \int d\underline{X}' \int d\underline{x}'' \int d\underline{X}'' \frac{1}{(E_e - E_{e_0} - \hbar(\omega_1 + \omega_2))(E_{e'} - E_{e_0} - \hbar\omega_2)}$$

$$\{ \chi_{\underline{v}_0}(\underline{X}) \phi_{e_0}(\underline{x}, \underline{X}) \hat{M}_i(\underline{x}, \underline{X}) \phi_e(\underline{x}, \underline{X}) \chi_{\underline{v}_e}(\underline{X}) \} \{ \chi_{\underline{v}_{e'}}(\underline{X}') \phi_{e'}(\underline{x}', \underline{X}') \hat{M}_j(\underline{x}', \underline{X}') \phi_{e'}(\underline{x}', \underline{X}') \chi_{\underline{v}_{e'}}(\underline{X}') \}$$

$$\{ \chi_{\underline{v}_{e'}}(\underline{X}'') \phi_{e'}(\underline{x}'', \underline{X}'') \hat{M}_k(\underline{x}'', \underline{X}'') \phi_{e_0}(\underline{x}'', \underline{X}'') \chi_{\underline{v}_0}(\underline{X}'') \} \quad (I.26a)$$

Puisque les fonctions d'onde $\chi_{\underline{v}_e}(\underline{X})$ pour toutes les valeurs de v_e d'un certain état électronique e forment un ensemble complet des fonctions (dans l'espace $\underline{X}$) nous avons la relation de fermeture

$$\sum_{\underline{v}_e} \chi_{\underline{v}_e}(\underline{X}) \chi_{\underline{v}_e}(\underline{X}') = \delta(\underline{X} - \underline{X}') \quad (I.27)$$

Appliquons cette relation aux deux sommations intermédiaires dans (I.26a)

et exécutons ensuite les deux intégrations sur $\underline{X}'$ & $\underline{X}''$ respectivement:

nous obtenons

$$\beta'_{ijk}(\omega_1, \omega_2) = \sum_{\pi} \sum_{v_0} \rho^{(0)}_{e_0 v_0 e_0 v_0} \sum_e \sum_{e'} \frac{\int d\underline{x} \phi_{e_0}(\underline{x}, \underline{X}) \hat{M}_i(\underline{x}, \underline{X}) \phi_e(\underline{x}, \underline{X}) \{ \int d\underline{x}' \phi_{e'}(\underline{x}', \underline{X}) \hat{M}_j(\underline{x}', \underline{X}) \phi_{e'}(\underline{x}', \underline{X}) \}}{(E_e - E_{e_0} - \hbar(\omega_1 + \omega_2))(E_{e'} - E_{e_0} - \hbar\omega_2)}$$

$$\int d\underline{x} \chi_{e_0 v_0}(\underline{X}) \{ \int d\underline{x}'' \phi_{e'}(\underline{x}'', \underline{X}) \hat{M}_k(\underline{x}'', \underline{X}) \phi_{e_0}(\underline{x}'', \underline{X}) \} \chi_{e_0 v_0}(\underline{X}) \quad (I.26b)$$

Nous définissons l'expression à l'intérieur des parenthèses comme la partie électronique de la polarisabilité du second ordre et nous la désignons par $\beta_{ijk}^E(\underline{X}; \omega_1, \omega_2)$: c'est une fonction de $\underline{X}$, les positions des noyaux. Pour des petites déviations de $\underline{X}$ de la configuration nucléaire d'équilibre, $\underline{X}_0$, nous pouvons développer l'expression dans les parenthèses en série de Taylor aux amplitudes des modes normaux Q ;

$$\beta_{ijk}^E(\underline{X}; \omega_1, \omega_2) = \beta_{ijk}^E(\underline{X}_0; \omega_1, \omega_2) + \sum_{\sigma} Q_{\sigma} \frac{\partial}{\partial Q_{\sigma}} \beta_{ijk}^E(\underline{X}; \omega_1, \omega_2)$$

Pour des systèmes sans centre d'inversion le terme constant $\beta_{ijk}^L(\underline{X}_0; \omega_1, \omega_2)$ est de loin le plus important. Ce terme qui est indépendant de v_0 correspond à la contribution purement électronique, les noyaux étant supposés rigides sur leur position d'équilibre, $\underline{X}_0$, qui est celle des sites du réseau périodique du cristal. Ce terme constant sera désigné par $\beta_{ijk}^L(\omega_1, \omega_2)$ et son expression est

$$\beta_{ijk}^E(\omega_1, \omega_2) = \sum_{e, e'} \frac{\langle e_0 | \hat{m}_i | e \rangle \langle e | \hat{m}_j | e' \rangle \langle e' | \hat{m}_k | e_0 \rangle}{(E_e - E_{e_0} - \hbar(\omega_1 + \omega_2))(E_{e'} - E_{e_0} - \hbar\omega_2)} \quad (I.28a)$$

où $\hat{m} = \underline{m} - \langle e_0 | \underline{m} | e_0 \rangle$ et $\underline{m} = -\sum_i e \underline{x}_i$ est l'opérateur moment dipolaire électronique. Les états électroniques qui figurent dans (I.28 a) sont ceux qui correspondent à la configuration d'équilibre, $\underline{X}_0$, de noyaux. On remarque que les sommations intermédiaires contiennent maintenant $|e_0\rangle$ qui est l'état électronique fondamental du réseau rigide. En fait, cette même expression peut être obtenue directement à partir de l'expression (I.08) si l'on considère uniquement l'interaction entre électrons et le champ électromagnétique. L'expression de ce même coefficient ou plutôt de la susceptibilité microscopique du second ordre (I.10) dans la description de Bloch pour les états électroniques a été donnée par BUTCHER & McLEAN(1963), et par KELLEY(1963) dont nous reproduisons ici le résultat pour référence

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{\pi \epsilon_0 \hbar^2} \sum_{\underline{k}} \frac{P_{\ell\ell'}^i(\underline{k}) P_{\ell''\ell}^j(\underline{k}) P_{\ell''\ell}^k(\underline{k})}{(E_{\ell'} - E_{\ell} - \hbar(\omega_1 + \omega_2))(E_{\ell''} - E_{\ell} - \hbar\omega_2)} \quad (I.28b)$$

dans cette expression $E_{\ell', \ell}(\underline{k}) = E_{\ell'}(\underline{k}) - E_{\ell}(\underline{k})$ et

$$P_{\ell', \ell}(\underline{k}) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{\text{cellule unité}} \psi_{\ell, \underline{k}}(\underline{r}) \frac{\hbar}{i} \nabla \psi_{\ell', \underline{k}}(\underline{r}) d\underline{r}$$

où Ω est le volume de la cellule unité et les fonctions de Bloch sont assujetties à la condition de normalisation

$$\int_V \psi_{\ell, \underline{k}}(\underline{r}) \psi_{\ell', \underline{k}}^*(\underline{r}) d\underline{r} = \frac{V}{(2\pi)^3} \delta_{\ell, \ell'} \delta_{\underline{k}, \underline{k}'} \delta_{\underline{k}, \underline{k}'}, \dots$$

b) Considérons le cas où un seul des états électroniques intermédiaires,

$|e\rangle$ ou $|e'\rangle$ est le même que $|e_o\rangle$. On a deux possibilités, soit $|e\rangle = |e_o\rangle$

et $|e'\rangle \neq |e_o\rangle$ soit $|e\rangle \neq |e_o\rangle$ et $|e'\rangle = |e_o\rangle$. Nous considérons explicitement le cas $|e\rangle = |e_o\rangle$, $|e'\rangle \neq |e_o\rangle$ et désignons par $b_{ijk}^-(\omega_1, \omega_2)$ la contribution correspondante et par $b_{ijk}^+(\omega_1, \omega_2)$ celle correspondant au cas $|e\rangle \neq |e_o\rangle$, $|e'\rangle = |e_o\rangle$; le cas $|e\rangle \neq |e_o\rangle$ et $|e'\rangle = |e_o\rangle$ peut être traité de la même façon et nous en donnerons seulement le résultat final; on a alors

$$\beta_{ijk}''(\omega_1, \omega_2) = b_{ijk}^+(\omega_1, \omega_2) + b_{ijk}^-(\omega_1, \omega_2)$$

L'expression de $b_{ijk}^-(\omega_1, \omega_2)$ est donnée ci-dessous (I.30a); celle de $b_{ijk}^+(\omega_1, \omega_2)$ s'obtient d'une manière analogue. Considérons donc

$$b_{ijk}^-(\omega_1, \omega_2) = \sum_{\pi} \sum_{\underline{v}_o} \rho_{e_o \underline{v}_o, e_o \underline{v}_o}^{(o)} \frac{\langle \underline{v}_o | \hat{M}_i(\underline{x}, \underline{X}) | e_o \rangle \langle \underline{v}'_o | \hat{M}_j(\underline{x}, \underline{X}) | e \rangle \langle \underline{v}_e | \hat{M}_k(\underline{x}, \underline{X}) | e_o \rangle \langle \underline{v}_o |}{(\epsilon_{\underline{v}'_o} - \epsilon_{\underline{v}_o} - \hbar(\omega_1 + \omega_2))(\epsilon_{e'} - \epsilon_{e_o} - \hbar\omega_2)} \quad (I.30a)$$

et négligeons de nouveau $\epsilon_{\underline{v}'_o} - \epsilon_{\underline{v}_o}$ dans la différence d'énergies du second dénominateur. A l'aide de la relation de fermeture (I.27) et en répétant le même calcul que précédemment, nous obtenons

$$b_{ijk}^-(\omega_1, \omega_2) = \sum_{\pi} \sum_{\underline{v}_o} \rho_{e_o \underline{v}_o, e_o \underline{v}_o}^{(o)} \frac{\langle \underline{v}_o | \hat{M}_i(\underline{x}, \underline{X}) | \underline{v}'_o \rangle}{(\epsilon_{\underline{v}'_o} - \epsilon_{\underline{v}_o} - \hbar(\omega_1 + \omega_2))} \frac{\langle e_o | \hat{M}_j(\underline{x}, \underline{X}) | e' \rangle \langle e' | \hat{M}_k(\underline{x}, \underline{X}) | e_o \rangle}{(\epsilon_{e'} - \epsilon_{e_o} - \hbar\omega_2)} \langle \underline{v}_o | \quad (I.30b)$$

L'expression entre parenthèses intervient aussi dans l'expression du tenseur qui décrit la diffusion RAMAN; c'est une fonction de $\underline{X}$. Nous développons $M_i(\underline{X})$ et l'expression dans les parenthèses en séries de Taylor aux amplitudes des modes normaux Q_o et nous gardons uniquement les termes linéaires en Q_o ; ces termes sont les plus importants dans un cristal sans centre d'inversion et leur contribution à $\beta_{ijk}''(\omega_1, \omega_2)$ sera désignée par

$\beta_{ijk}^{H_1}(\omega_1, \omega_2)$; les termes constants n'y contribuent pas. Après quelques

réarrangements des termes et en utilisant (I.18a), nous obtenons l'expression suivante

$$\begin{aligned} \beta_{ijk}^{H_1}(\omega_1, \omega_2) = N \sum_{\mathbf{v}_o} \rho_{e_o v_o}^{(o)} \cdot e_o v_o \sum_{\sigma} \frac{\hbar}{2\omega_{\sigma}} \left\{ \frac{M_i^{(1)}(\sigma)}{\hbar(\omega_{\sigma} + \omega_1 + \omega_2)} f_{jk, \sigma}(\omega_2, -\omega_1) + \frac{M_j^{(1)}(\sigma)}{\hbar(\omega_{\sigma} - \omega_1)} f_{ik, \sigma}(\omega_2, \omega_1 + \omega_2) \right. \\ \left. + \frac{M_k^{(1)}(\sigma)}{\hbar(\omega_{\sigma} - \omega_2)} f_{ij, \sigma}(\omega_1, \omega_1 + \omega_2) \right\} \quad (I.31) \end{aligned}$$

où

$$f_{ij, \sigma}(\omega_s, \omega_t) = \frac{\partial}{\partial Q_{\sigma}} \sum_{\mathbf{e}} \left\{ \frac{\langle e_o | \hat{M}_i(\underline{x}, \underline{X}) | e' \rangle \langle e' | \hat{M}_j(\underline{x}, \underline{X}) | e_o \rangle}{(E_{e'} - E_{e_o} + \hbar\omega_s)} + \frac{\langle e_o | \hat{M}_j(\underline{x}, \underline{X}) | e' \rangle \langle e' | \hat{M}_i(\underline{x}, \underline{X}) | e_o \rangle}{(E_{e'} - E_{e_o} - \hbar\omega_t)} \right\}_{Q_{\sigma}=0} \quad (I.32)$$

L'expression (I.32) intervient aussi dans la susceptibilité décrivant l'effet Raman vibrationnel du premier ordre (BUTCHER(1965), p. 99), BORN & HUANG(1954) p. 369), LOUDON(1964)). On remarque que du fait que le champ électromagnétique n'interagit qu'avec des modes près du centre de la zone de Brillouin, $\underline{q} \approx 0$, ces modes uniquement, interviennent dans les développements précédents.

D'une manière similaire, nous obtenons la contribution $\beta_{ijk}^{H_2}(\omega_1, \omega_2)$ correspondant à $|e'\rangle = |e_o\rangle$ et $|e\rangle \neq |e_o\rangle$. La somme, $\beta_{ijk}^H(\omega_1, \omega_2)$, de ces deux termes sera désignée comme contribution hybride; son expression finale est :

$$\begin{aligned} \beta_{ijk}^H(\omega_1, \omega_2) &= \beta_{ijk}^{H_1}(\omega_1, \omega_2) + \beta_{ijk}^{H_2}(\omega_1, \omega_2) \\ &= N \sum_{\mathbf{v}_o} \rho_{e_o v_o}^{(o)} \cdot e_o v_o \sum_{\sigma} \frac{\hbar}{2\omega_{\sigma}} \\ &\quad \left\{ M_i^{(1)}(\sigma) \left\{ \frac{1}{\hbar(\omega_{\sigma} + \omega_1 + \omega_2)} f_{jk, \sigma}(\omega_2, -\omega_1) + \frac{1}{\hbar(\omega_{\sigma} - \omega_1 - \omega_2)} f_{jk, \sigma}(\omega_1, \omega_2) \right\} \right. \\ &\quad + M_j^{(1)}(\sigma) \left\{ \frac{1}{\hbar(\omega_{\sigma} - \omega_1)} f_{ik, \sigma}(\omega_2, \omega_1 + \omega_2) + \frac{1}{\hbar(\omega_{\sigma} + \omega_1)} f_{ik, \sigma}(\omega_1 + \omega_2, \omega_2) \right\} \\ &\quad \left. + M_k^{(1)}(\sigma) \left\{ \frac{1}{\hbar(\omega_{\sigma} - \omega_2)} f_{ij, \sigma}(\omega_1, \omega_1 + \omega_2) + \frac{1}{\hbar(\omega_{\sigma} + \omega_2)} f_{ij, \sigma}(\omega_1 + \omega_2, \omega_2) \right\} \right\} \quad (I.33) \end{aligned}$$

$$\text{avec } f_{lm, \sigma}(\omega_s, \omega_t) = f_{ml, \sigma}(-\omega_t, \omega_s)$$

c) Cas $|e'\rangle = |e\rangle = |e_o\rangle$

.../
Considérons finalement le cas où $|e\rangle = |e'\rangle = |e_o\rangle$; la contribution à $\beta_{ijk}^H(\omega_1, \omega_2)$ est

$$\beta_{ijk}'''(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{\pi} \sum_{\underline{v}_0} \rho_{e_0 \underline{v}_0, e_0 \underline{v}_0}^{(0)} \frac{\sum_{\underline{v}'} \sum_{\underline{v}''} \frac{\langle \underline{v}_0 | \hat{M}_i(\underline{X}) | \underline{v}' \rangle \langle \underline{v}' | \hat{M}_j(\underline{X}) | \underline{v}'' \rangle \langle \underline{v}'' | \hat{M}_k(\underline{X}) | \underline{v}_0 \rangle}{(\epsilon_{\underline{v}'} - \epsilon_{\underline{v}_0} - \hbar(\omega_1 + \omega_2))(\epsilon_{\underline{v}''} - \epsilon_{\underline{v}_0} - \hbar\omega_2)} \quad (I.34)$$

où $M_i(\underline{X})$ est donné par (I.16) et les éléments de matrice qui figurent dans (I.34) doivent être formés entre états vibrationnels $\chi_{\underline{v}_0}(\underline{X})$ correspondant à l'état électronique fondamental $|e_0\rangle$. On utilise le développement en série de Taylor pour $M_i(\underline{X})$. Si on gardait le terme constant et le terme linéaire dans ce développement et si de plus les $|\underline{v}_0\rangle$ étaient simplement des produits des fonctions d'onde d'oscillateurs harmoniques $\xi_{\underline{v}_0}(\underline{X})$ non perturbées par le potentiel anharmonique H_N^A , alors l'expression (I.34) serait nulle à cause des règles de sélection (I.18a) (I.18b) & (I.18c). Afin d'avoir une contribution non nulle dans (I.34) nous devons garder le moment dipolaire du second ordre $M_i^{(2)}(\frac{q-q_0}{\sigma}, \frac{q-q_0}{\sigma})$ dans le développement de $M_i(\underline{X})$, ainsi que les fonctions d'onde perturbées au premier ordre par H_N^A , la partie anharmonique du hamiltonien. Nous nous limitons à l'ordre de contribution le plus bas par rapport à ces mécanismes. Ce sont les contributions linéaires en $M^{(2)}$ & H_N^A ; désignons par $\beta_{ijk}^{N1}(\omega_1, \omega_2)$ & $\beta_{ijk}^{N2}(\omega_1, \omega_2)$ leurs contributions respectives à (I.34).

- le terme linéaire en H_N^A s'obtient en utilisant les fonctions d'onde des oscillateurs harmoniques perturbés au premier ordre en H_N^A et en appliquant les règles de sélection (I.18a) & (I.18b) pour calculer les éléments de matrice. Après un certain réarrangement des termes et en utilisant l'identité

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{1}{A+B} = \frac{1}{B} \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{A+B} \right) \quad (I.35)$$

nous obtenons

$$\beta_{ijk}^{N1}(\omega_1, \omega_2) = -\frac{N}{6} \sum_{\underline{v}_0} \rho_{e_0 \underline{v}_0, e_0 \underline{v}_0}^{(0)} \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} \Phi_{\sigma\sigma'\sigma''}^{(3)} \frac{M_i^{(1)}(\sigma) M_j^{(1)}(\sigma') M_k^{(1)}(\sigma'')}{(\omega_\sigma^2 - (\omega_1 + \omega_2)^2)(\omega_{\sigma'}^2 - \omega_1^2)(\omega_{\sigma''}^2 - \omega_2^2)} \quad (I.36)$$

à cause des règles de sélection entre états des vecteurs d'ondes différents,

...

seul le terme $\Phi^{(3)} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sigma & \sigma' & \sigma'' \end{pmatrix}$ intervient dans (I.36); nous avons posé $\Phi \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sigma & \sigma' & \sigma'' \end{pmatrix} \equiv \Phi_{\sigma\sigma'\sigma''}^{(3)}$

- le terme linéaire en $\underline{M}^{(2)} \begin{pmatrix} q-q' \\ \sigma & \sigma' \end{pmatrix}$ s'obtient en utilisant les fonctions d'onde

des oscillateurs harmoniques non perturbées, $\xi_{\underline{v}_0}(\underline{X})$, mais gardant à tour de rôle le terme quadratique, $M_i^{(2)}$, du développement (I.21) de $M_i(\underline{X})$ dans chacun des éléments de matrice qui figurent dans (I.34). Nous obtenons ainsi une somme de trois expressions :

$$\beta_{ijk}^{N_2}(\omega_1, \omega_2) = \frac{N}{2} \sum_{\underline{v}_0} \rho_{e_{\underline{v}_0}}^{(0)} e_{\underline{v}_0} \sum_{\sigma, \sigma'} \left\{ \frac{M_i^{(1)}(\sigma) M_j^{(2)}(\sigma, \sigma'') M_k^{(1)}(\sigma')}{(\omega_\sigma^2 - (\omega_1 + \omega_2)^2)(\omega_\sigma^2 - \omega_2^2)} \right. \\ \left. + \frac{M_i^{(1)}(\sigma) M_j^{(1)}(\sigma') M_k^{(2)}(\sigma, \sigma')}{(\omega_\sigma^2 - (\omega_1 + \omega_2)^2)(\omega_\sigma^2 - \omega_1^2)} + \frac{M_i^{(2)}(\sigma, \sigma') M_j^{(1)}(\sigma) M_k^{(1)}(\sigma')}{(\omega_\sigma^2 - \omega_1^2)(\omega_\sigma^2 - \omega_2^2)} \right\} \quad (I.37)$$

où de nouveau uniquement la composante $M_i^{(2)} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \sigma & \sigma' \end{pmatrix} \equiv M_i^{(2)}(\sigma, \sigma')$ contribue à l'expression finale. Pour obtenir cette expression, les règles de sélection (I.18a) & (I.18b) et l'identité (I.35) ont été utilisées. La somme de (I.36) & (I.37) donne la contribution principale à $\beta_{ijk}^{'''}(\omega_1, \omega_2)$

$$\beta_{ijk}^N(\omega_1, \omega_2) = \beta_{ijk}^{N_1}(\omega_1, \omega_2) + \beta_{ijk}^{N_2}(\omega_1, \omega_2) \\ = \frac{N}{2} \sum_{\underline{v}_0} \rho_{e_{\underline{v}_0}}^{(0)} e_{\underline{v}_0} \left\{ -\frac{1}{3} \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} \Phi_{\sigma\sigma'\sigma''}^{(3)} \frac{M_i^{(1)}(\sigma) M_j^{(1)}(\sigma') M_k^{(1)}(\sigma'')}{(\omega_\sigma^2 - (\omega_1 + \omega_2)^2)(\omega_\sigma^2 - \omega_1^2)(\omega_\sigma^2 - \omega_2^2)} \right. \\ \left. + \sum_{\sigma, \sigma'} \left\{ \frac{M_i^{(1)}(\sigma) M_j^{(2)}(\sigma, \sigma') M_k^{(1)}(\sigma')}{(\omega_\sigma^2 - (\omega_1 + \omega_2)^2)(\omega_\sigma^2 - \omega_2^2)} + \frac{M_i^{(1)}(\sigma) M_j^{(1)}(\sigma') M_k^{(2)}(\sigma, \sigma')}{(\omega_\sigma^2 - (\omega_1 + \omega_2)^2)(\omega_\sigma^2 - \omega_1^2)} + \frac{M_i^{(2)}(\sigma, \sigma') M_j^{(1)}(\sigma) M_k^{(1)}(\sigma')}{(\omega_\sigma^2 - \omega_1^2)(\omega_\sigma^2 - \omega_2^2)} \right\} \right\} \quad (I.38)$$

Nous désignons cette contribution comme ionique. Les deux mécanismes qui donnent lieu à cette contribution ionique déterminent aussi le mode de relaxation de phonons actifs dans l'infrarouge (SZIGETI(1959), GEICK(1965)).

Donc en ne gardant que les termes principaux dans chacune des polarisabilités partielles $\beta_{ijk}'(\omega_1, \omega_2)$, $\beta_{ijk}''(\omega_1, \omega_2)$ & $\beta_{ijk}'''(\omega_1, \omega_2)$, nous avons décomposé la polarisabilité du second ordre dans l'approximation dipolaire en trois contributions que nous avons désignées par électronique, hybride & ionique qui reflètent les différents mécanismes qui y contribuent respectivement. A titre de complément, nous donnons l'expression de la polarisabilité linéaire microscopique (BORN & HUANG (1954)) d'un élément de volume du cristal contenant N cellules-unités

$$\begin{aligned}
\alpha_{ij}(\omega) &= \alpha_{ij}^N(\omega) + \alpha_{ij}^E(\omega) \\
&= N \sum_{\sigma} \frac{M_i^{(1)}(\sigma) M_j^{(1)}(\sigma)}{\epsilon_{ij}(\sigma)} \\
&\quad + \sum_e \left\{ \frac{\langle e_0 | m_i | e \rangle \langle e | m_j | e_0 \rangle}{E_e - E_0 - \hbar\omega} + \frac{\langle e_0 | m_j | e \rangle \langle e | m_i | e_0 \rangle}{E_e - E_0 + \hbar\omega} \right\}
\end{aligned} \tag{I.39}$$

où α^E est la contribution électronique donnée par la deuxième somme dans (I.39) et α^N la contribution nucléaire donnée par la première somme.

3. Polarisabilités macroscopiques du second ordre; Susceptibilités

Dans la section précédente, nous avons obtenu l'expression générale de la polarisabilité du second ordre d'un élément de volume du cristal de dimensions petites par rapport aux longueurs d'onde des champs incidents et supposé virtuellement découplé du reste du cristal, ses fonctions d'onde et énergies étant déterminées par le hamiltonien restreint (I.12) où seules les interactions entre les charges contenues dans le volume V sont incluses. Ce coefficient relate le moment dipolaire du second ordre induit aux champs électriques agissant sur cet élément du cristal. Cette relation est locale en ce sens que c'est le champ qui règne localement sur l'élément en question qui détermine le moment dipolaire induit. Or, les polarisations sources et les champs électriques qui entrent dans les équations de Maxwell ainsi que dans les relations constitutives (I.01) sont des quantités macroscopiques et pour obtenir l'expression de la susceptibilité en termes de polarisabilités microscopiques, il faut connaître la relation entre champ macroscopique et champ local. Du point de vue adopté ici, où nous supposons des distributions de charges plus ou moins localisées dans des cellules unités de dimensions très petites par rapport aux longueurs d'onde, le champ qui agit sur une telle unité est bien différent du champ macroscopique et contient en plus de celui-ci toutes les interactions mutuelles induites par le champ extérieur entre distributions de charges des différentes unités. En fait, ces interactions entre distributions localisées sont toujours présentes et modifient mutuellement les fonctions d'onde et les énergies des hamiltoniens restreints des éléments considérés, même en l'absence des charges extérieures et cela uniquement à cause de l'existence d'autres unités voisines contenant des distributions de charges. Il en résulte une renormalisation des

énergies et fonctions d'onde ainsi que des forces d'oscillateur et des coefficients qui interviennent dans les expressions (I.28a), (I.33), (I.38) & (I.39). Les polarisabilités ainsi obtenues deviennent alors les polarisabilités macroscopiques ou apparentes $\tilde{\beta}_{ijk}(\omega_1, \omega_2)$ qui sont directement liées aux susceptibilités macroscopiques (I.02). En fait, si au lieu du hamiltonien restreint (I.12), le hamiltonien total du cristal est considéré où toutes les interactions entre toutes les particules sont incluses dès le début, la question du champ local ne se pose pas: on aurait obtenu la polarisabilité macroscopique.

La polarisabilité macroscopique $\tilde{\beta}_{ijk}(\omega_1, \omega_2)$ peut se mettre donc sous la forme

$$\tilde{\beta}_{ijk}(\omega_1, \omega_2) = \tilde{\beta}_{ijk}^E(\omega_1, \omega_2) + \tilde{\beta}_{ijk}^H(\omega_1, \omega_2) + \tilde{\beta}_{ijk}^N(\omega_1, \omega_2) \quad (I.40)$$

Cette décomposition est rigoureuse dans le cadre de la validité de l'approximation adiabatique de BORN-OPPENHEIMER. Les expressions (I.28a), (I.33) (I.38) restent alors toujours valables, même pour représenter les polarisabilités macroscopiques partielles $\tilde{\beta}_{ijk}^E(\omega_1, \omega_2)$, $\tilde{\beta}_{ijk}^H(\omega_1, \omega_2)$ & $\tilde{\beta}_{ijk}^N(\omega_1, \omega_2)$ respectivement mais les quantités qui y figurent sont maintenant les quantités renormalisées dans le sens indiqué ci-dessus. Illustrons ceci par le modèle classique de l'oscillateur harmonique présenté dans l'introduction; ce modèle d'ailleurs peut être utilisé pour représenter le mouvement faible des noyaux dans un cristal. Un tel oscillateur, isolé, soumis à un champ macroscopique satisfait à l'équation différentielle

$$m\ddot{x} + m\omega_s^2 x + \beta x^2 = eE(\omega)$$

où x est son déplacement relativement à la position d'équilibre et $m\omega_s^2 x$ est la force de rappel. Cette équation peut être résolue par un développement en puissance du champ

$$x = x^{(1)} + x^{(2)}$$

les moments dipolaires induits et les polarisabilités microscopiques correspondantes sont respectivement

.../

$$p^{(1)}(\omega) = \alpha(\omega)E(\omega) = e x^{(1)}(\omega) = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega^2 - \omega_s^2}$$

$$p^{(2)}(2\omega) = \beta(2\omega)E(\omega)E(\omega) = e x^{(2)}(2\omega) = \frac{e^3}{m} \frac{1}{(\omega_s^2 - \omega^2)(\omega_s^2 - \omega^2)(\omega_s^2 - 4\omega^2)}$$

Si l'oscillateur est inséré dans un milieu constitué d'autres oscillateurs identiques en nombre N par unité de volume, et où le champ effectif, à cause d'interactions mutuelles entre oscillateurs, n'est plus E mais $E+LP$, P étant la polarisation macroscopique, $P = Nex$, et L un facteur de Lorentz généralisé, le mouvement de l'oscillateur est décrit par

$$m\ddot{x} + m\omega_s^2 x + \beta x^2 = e(E+LP)$$

soit

$$m\ddot{x} + m\omega_o^2 x + \beta x^2 = eE$$

qui est identique à la précédente (I.41) mais la force de rappel est maintenant la quantité renormalisée $\omega_o^2 = \omega_s^2 - NLe^2$. Les expressions de la polarisation en termes des susceptibilités sont données dans l'introduction où, comme on le remarque, c'est ω_o^2 qui intervient maintenant. Si, au lieu d'une seule espèce d'oscillateur, on considère un ensemble d'oscillateurs vibroniques anharmoniques, alors même les charges e sont renormalisées. Nous ne poursuivrons pas ces considérations classiques.

Pour les cas réels, le traitement complet du problème est sans espoir. Le seul cas qu'on sait traiter formellement est celui du système d'électrons dans un réseau périodique à noyaux fixes; ADLER(1962) & WISER(1963) ont montré comment, dans le formalisme des états de Bloch qui est une approximation à un électron, les interactions avec les autres charges étant remplacées par un potentiel périodique, on peut introduire rigoureusement les corrections dites de champ effectif. ADLER(1962) a, en plus montré que dans le formalisme des distributions de charges localisées, ceci était équivalent à tenir compte des interactions entre les différents multipôles de ces distributions situées à différentes cellules. Dans les chapitres qui suivent, nous traiterons séparément les trois contributions et nous indiquerons une méthode approchée pour inclure les corrections dues au champ effectif.

Il convient d'introduire la même décomposition en trois contributions dans la susceptibilité macroscopique

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{V} \tilde{\beta}_{ijk}(\omega_1, \omega_2)$$

Nous désignerons par $\chi_{ijkE}^{(2)}$, $\chi_{ijkH}^{(2)}$ & $\chi_{ijkN}^{(2)}$ respectivement les trois contributions.

On a

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \chi_{ijkE}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) + \chi_{ijkH}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) + \chi_{ijkN}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) \quad (I.42)$$

C. DISCUSSION

Dépendance en température

Les expressions (I.25a), (I.30a) & (I.34) que nous avons obtenues précédemment pour les polarisabilités partielles du second ordre $\beta'_{ijk}(\omega_1, \omega_2)$, $\beta''_{ijk}(\omega_1, \omega_2)$ & $\beta'''_{ijk}(\omega_1, \omega_2)$ respectivement comportent des sommations sur tous les états vibrationnels de l'état électronique fondamental initialement occupés.

Pour un ensemble d'oscillateurs harmoniques de fréquence ω_σ et états $|v_\sigma\rangle$ en équilibre thermique avec un réservoir de température T, les quantités $\rho_{v_\sigma, v_\sigma}^{(0)}$ qui figurent dans toutes les sommations sont données par

$$\rho_{v_\sigma, v_\sigma}^{(0)} = Z^{-1} \exp(-v_\sigma \beta_\sigma)$$

où $\beta_\sigma = \hbar\omega_\sigma/kT$. Quand nous remplaçons cette expression dans les formules (I.25) (I.30a) (I.34) nous obtenons leur dépendance en température. Des simplifications importantes résultent quand nous considérons les expressions plus restreintes (I.28a) (I.33) & (I.38) respectivement obtenues en gardant les termes d'ordre le plus bas dans les développements en séries de Taylor aux amplitudes des modes normaux. Pour obtenir une dépendance en température, il faut garder des termes d'ordre supérieur que ceux considérés dans les développements précédents. Les expressions (I.28a), (I.33) & (I.38) comme d'ailleurs c'est le cas aussi pour la polarisabilité linéaire (I.39) (BORN & HUANG (1954)) sont indépendantes de la température. Cette propriété est partagée en fait par toutes les quantités de la forme

$$\kappa_{AB}(\omega) = \sum_{\underline{v}_O} \rho_{\underline{v}_O}^{(0)} \sum_{\underline{v}_O} \left\{ \frac{\langle \underline{v}_O | A(Q) | \underline{v}'_O \rangle \langle \underline{v}'_O | B(Q) | \underline{v}_O \rangle}{(\epsilon_{\underline{v}'_O} - \epsilon_{\underline{v}_O} + \hbar\omega)} + \frac{\langle \underline{v}_O | B(Q) | \underline{v}'_O \rangle \langle \underline{v}'_O | A(Q) | \underline{v}_O \rangle}{(\epsilon_{\underline{v}'_O} - \epsilon_{\underline{v}_O} - \hbar\omega)} \right\}$$

où

$$A(Q) = \sqrt{N} \sum_{\sigma} A^{(1)}(\sigma) Q_{\sigma} + \sum_{\sigma, \sigma'} A^{(2)}(\sigma, \sigma') Q_{\sigma} Q_{\sigma'} + \dots \quad (I.43)$$

$$B(Q) = \sqrt{N} \sum_{\sigma} B^{(1)}(\sigma) Q_{\sigma} + \sum_{\sigma, \sigma'} B^{(2)}(\sigma, \sigma') Q_{\sigma} Q_{\sigma'} + \dots \quad (I.44)$$

si l'on garde dans (I.42) les termes jusqu'au troisième ordre inclus, c'est-à-dire seulement les termes du premier ordre dans le développement de A et les termes jusqu'au second ordre inclus dans celui de B ont été gardés ou inversement. C'est le cas pour toutes les quantités considérées précédemment: en effet toutes ces quantités peuvent être réduites à cette forme quand on tient compte des règles de sélection (I.18a,b,c). La démonstration de l'indépendance par rapport à la température est simple. Quand on garde les termes jusqu'au troisième ordre inclus dans (I.42) on obtient

$$\kappa_{AB}(\omega) = N \sum_{\underline{v}_O} \rho_{\underline{v}_O}^{(0)} \sum_{\sigma} A^{(1)}(\sigma) B^{(1)}(\sigma) \left\{ \frac{1}{\hbar(\omega_{\sigma} + \omega)} + \frac{1}{\hbar(\omega_{\sigma} - \omega)} \right\} \frac{\hbar}{2\omega_{\sigma}}$$

et la quantité entre parenthèses est indépendante de v_O . Tenant compte de

$$\sum_{\underline{v}_O} \rho_{\underline{v}_O}^{(0)} = 1 \text{ nous obtenons}$$

$$\kappa_{AB}(\omega) = N \sum_{\sigma} A^{(1)}(\sigma) B^{(1)}(\sigma) \left\{ \frac{1}{(\omega_{\sigma} + \omega_1)} + \frac{1}{(\omega_{\sigma} - \omega)} \right\} \frac{1}{2\omega_{\sigma}}$$

Ainsi les expressions (I.28a) (I.33) & (I.38) sont indépendantes de la température.

Tout ceci est valable quand on suppose que seul l'état fondamental électronique est initialement occupé. C'est le cas en pratique puisque les énergies électroniques ($E_e, -E_e$) sont bien supérieures à kT . De plus nous avons supposé que dans le domaine considéré, il n'y a pas de transitions de phase.

D. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons établi l'expression générale de la polarisabilité microscopique du second ordre d'un cristal diélectrique parfait. Nous avons montré que dans l'approximation de BORN & OPPENHEIMER utilisée pour décrire les quantiques du système, cette quantité se décompose en trois parties,

hybride & ionique, qui reflètent les trois mécanismes qui, à l'échelle microscopique, donnent lieu à la polarisation du second ordre; ce sont la distorsion des couches électroniques par le couplage direct des électrons avec les champs électriques, le couplage électron-phonon optique et le couplage phonon-phonon respectivement, ce dernier étant dû au potentiel anharmonique du cristal et au moment dipolaire du second ordre. Nous avons montré qu'à une très bonne approximation, ces quantités sont indépendantes de la température. Nous avons supposé que les fréquences sont bien en-dessous du domaine de rayon X de telle sorte que l'approximation dipolaire reste valable mais néanmoins suffisamment élevées pour que les effets de surface puissent être négligés.

R E F E R E N C E S

1. BORN, M., 1952, Phys. Rev. 126, 413
2. BORN, M. & K. HUANG, 1954, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford Press
3. BORN, M. & R. OPPENHEIMER, 1927, Ann. Phys. Leipzig, 84, 457
4. BUTCHER, P.N. , 1965, Nonlinear Optical Phenomena (Ohio State University Engineering Publ., Columbus, Ohio)
5. BUTCHER, P.N. & T.P. McLEAN, 1963, Proc.Phys.Soc.(London), 81, 219
6. COCHRAN, W. & P.A. COWLEY, 1967, Handbuch der Physik, Vol XXV/2a, (Springer Verlag, p.59)
7. DUCUING, J. & C. FLYTZANIS, (1970) "Second Order Optical Processes", dans Optical Properties of Solids, Edité par ABELES, F. North Holland Publ.Co. (à paraître)
8. FAIN, V.M., E.G. YASCHIN, 1963, Soviet Phys.JETP, 19, 474
9. FIUTAK, T., 1963, Canad J.Phys.41, 12
10. GEICK, R., 1965, Phys.Rev.138, A 1495
11. GOEPPERT-MAYER, M., 1931, Ann.Phys.(Leipzig), 9, 273
12. PLACZEK, G., 1934, Handbuch der Radiologie, Edité par MARX, E., (Akademisches Verlag, Leipzig), Vol 6, Pt 2, 205.
13. SHEN, & N. BLOEMBERGEN, 1963, Phys. Rev.
14. SZIGETI, B., 1959, Proc. Roy.Soc.(London), 217

15. SZIGETI, B., 1965, Lattice Dynamics, Edité par WALUS, R.F. (Pergamon Press, N.Y.
p.159
16. WISER, N., 1963, Phys. Rev. 129, 62

CHAPITRE II

SUSCEPTIBILITE DU SECOND ORDRE; TERME ELECTRONIQUE DANS LES COMPOSES III-V

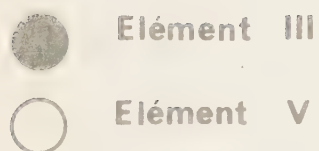
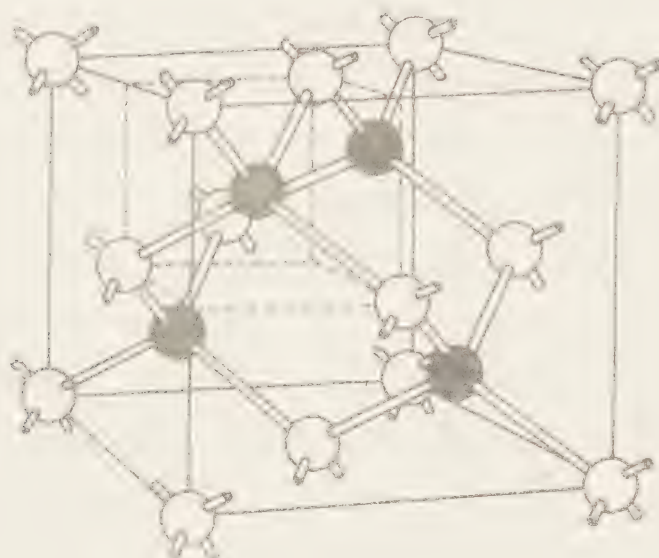
Dans le chapitre précédent, nous avons obtenu l'expression générale de la susceptibilité du second ordre, $\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$, qui détermine partiellement dans l'approximation dipolaire la polarisation quadratique induite dans un cristal diélectrique parfait en présence de deux ondes électromagnétiques de fréquences ω_1 & ω_2 . Nous avons montré qu'elle consiste en trois contributions que nous avons désignées par électronique, hybride et ionique respectivement dans l'ordre où les mécanismes correspondants se manifestent et se superposent au fur et à mesure que les fréquences ω_1 et ω_2 traversent en décroissant le domaine de fréquences du réseau. Nous nous proposons d'étudier dans ce chapitre, dans un cas de structure cristalline précis, la contribution électronique à partir de la connaissance de la distribution électronique microscopique du cristal. Afin de mettre en évidence les points essentiels d'une étude de cette contribution, nous présentons un calcul de cette quantité pour la structure cristalline la plus simple possédant un $\chi^{(1)}$ différent de zéro, qui est celle de la blende et qui contient l'importante famille de composés III-V comme GaAs et InSb. Cette classe cristalline étant cubique, dans la limite de grandes longueurs d'onde, la susceptibilité linéaire $\chi^{(1)}(\omega)$ se comporte comme un scalaire et la susceptibilité du second ordre $\chi^{(2)}(\omega, \omega)$ n'a qu'une seule composante indépendante $\chi_{xyz}^{(2)}$. Même pour cette classe simple, le calcul à priori de $\chi^{(2)}$ tel qu'il est donné par l'expression générale (I.28a) ou (I.28b) est en réalité d'une complexité inextricable et pour cette raison, nous nous limiterons essentiellement au cas qui présente un intérêt expérimental et pratique particulier qui est celui où les deux fréquences fondamentales, ω_1 et ω_2 , et la fréquence somme, $\omega_1 + \omega_2$, tombent dans le domaine de fréquences optiques au-dessus des résonances infrarouges du réseau mais bien au-dessous du seuil des transitions électroniques. La contribution importante à $\chi^{(1)}$ et $\chi^{(2)}$ provient alors des électrons de valence. Une approche possible serait d'utiliser le formalisme des bandes tel qu'il est utilisé

couramment pour l'étude des autres propriétés de ces cristaux mais cette méthode présente des inconvénients sérieux. Pour cette raison, nous nous plaçons d'un point de vue différent mais équivalent (FLYTZANIS & DUCUING (1968, 1969), et nous utiliserons le modèle moléculaire des liaisons proposé par COULSON, REDEI & STOCKER (1962) par GUBANOV (1959), GUBANOV & PUSHCAREV (1960) et autres. Ce modèle ainsi que la constante diélectrique linéaire seront discutés dans la section A. Les susceptibilités peuvent être alors exprimées en termes des polarisabilités de liaison. En adoptant un tel point de vue microscopique, nous nous sommes immédiatement affrontés à la question pertinente du champ local agissant et polarisant les électrons des liaisons. Ce problème est traité dans la section B. Le calcul des polarisabilités de liaison a été effectué par la méthode variationnelle de perturbations décrite dans l'appendice C et fait l'objet de la section C. La discussion des résultats en termes des paramètres déterminant les orbitales moléculaires conclue le chapitre II.

A. PROPRIETES OPTIQUES ET DENSITE ELECTRONIQUE DE VALENCE

Les semiconducteurs III-V sont des composés binaires formés par un élément de la colonne IIIb et un élément de la colonne Vb du tableau périodique des éléments. Nous montrons dans le Tabl. II-1 la portion du tableau périodique qui nous concerne. Dans ce même tableau, nous indiquons aussi certaines données liées à la structure chimique des éléments. Ces composés possèdent en moyenne quatre électrons de valence du type s- et p- par atome et leur réseau adopte localement par préférence la symétrie tétraédrale. Les plus communément rencontrées sont les structures de la blende et du Wurzite. Dans ce chapitre, nous nous intéressons uniquement aux composés III-V ayant la structure de la blende dont le groupe de symétrie ponctuelle est $\bar{4}3m$. Elle est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées entrelacés et parallèles entre eux, l'un étant déplacé d'un vecteur $\underline{R} = a(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ le long de la diagonale principale de l'autre; a est la constante du réseau cubique primaire (voir tabl.II-1). Les sites de ces deux sous-réseaux sont occupés par les deux atomes de valence III & V respectivement.

Nous montrons dans la figure II-1 une cellule de cette structure.



Structure de la blende

Fig . II-1

Les propriétés diélectriques linéaires de ces composés sont décrites par le tenseur de la constante diélectrique $\underline{\epsilon}(\underline{q}, \omega)$ décrivant la réponse du cristal à un champ de vecteur d'onde $\underline{q}$ et de fréquence ω . Dans le domaine de vecteur d'onde, $\underline{q}$, petit par rapport à l'inverse de la constante du réseau, cette quantité se comporte comme un scalaire, $\epsilon(\omega)$, le même pour des champs longitudinaux et transversaux. Dans ce domaine de vecteurs d'onde, la susceptibilité macroscopique linéaire est définie par

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi^{(+)}(\omega) \quad (\text{II.01})$$

un scalaire également.

Nous définissons la partie dispersive (ou réelle) et la partie absorptive(ou imaginaire) par

$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + \epsilon''(\omega)$ (II.02)

TABLEAU II-1

ELEMENTS DU TABLEAU PERIODIQUE QUI FORMENT DES SEMICONDUCTEURS

5 (a) 0.82(b) 10.81(e) 0.98(c) 2.0(f) 0.20(+3)(d) B (g) He2s ² 2p ¹ (h)		6 12.01 0.77 2.5 {2.60(-4) 0.15(+4) C He 1s ² 2s ² 2p ²	
13 26.98 1.18 1.5 1.43 0.50(+3) Al Ne 3s ² 3p ¹		14 28.09 1.11 1.8 1.32 {2.71(-1) 0.11(+4) Si Ne 3s ² 3p ²	
15 30.97 1.06 2.1 1.28 {2.12(-3) 0.34(+5) P Ne 3s ² 3p ³		16 32.06 1.02 2.4 1.27 {1.84(-2) 0.29(+6) S Ne 3s ² 3p ⁴	
30 65.37 1.31 1.6 1.38 0.74(+2) Zn Ar 3d ¹⁰ 4s ²		31 69.72 1.26 1.6 1.41 {1.48(+1) 0.62(+3) Ga Ar 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	
32 72.59 1.22 1.8 1.37 {0.93(+2) 0.11(+4) Ge Ar 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²		33 74.92 1.19 2.0 1.39 {2.22(-3) 0.47(+5) As Ar 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	
34 78.96 1.16 2.4 1.40 {1.98(-2) 0.42(+6) Se Ar 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴		48 112.40 1.48 1.7 1.54 0.97(+2) Cd Kr 4d ¹⁰ 5s ²	
49 114.82 1.44 1.7 1.66 {1.32(+1) 0.81(+3) In Kr4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹		50 118.69 1.41 1.8 1.62 {1.12(+2) 0.11(+4) Sn Kr4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	
51 121.75 1.38 1.9 1.59 {2.45(-3) 0.62(+5) Sb Kr4d ¹⁰ 5s ² 5p ³		52 127.60 1.35 2.1 1.60 {2.21(-2) 0.56(+6) Te Kr 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	

- (a) nombre atomique
- (b) rayon covalent (Å)
- (c) rayon atomique (Å)
- (d) rayon ionique (Å)
- (e) masse
- (f) électronégativité (PAULING)
- (g) notation chimique
- (h) configuration électronique

L'étude de cette importante quantité a été conduite surtout soit avec le formalisme du champ self-consistant (COHEN & EHRENREICH (1959)) soit avec l'approximation de phase aléatoire (NOZIERES & PINES (1958)). PHILLIP & EHRENREICH (1963) et autres dans leur étude expérimentale et théorique des propriétés optiques linéaires des semiconducteurs IV-IV & III-V en utilisant des règles de somme dérivées par les relations de Kramers-Kronig arrivent aux conclusions suivantes

- il n'y a pas de différences essentielles, en ce qui concerne les propriétés optiques linéaires, entre les composés III-V et les éléments semiconducteurs IV-IV.
- la première région spectrale s'étendant au-dessus de la fréquence du réseau est caractérisée par une structure complexe (points critiques) due aux transitions réelles entre bande de valence et bande de conduction.
- la structure de la courbe d'absorption $\epsilon''(\omega)$ est presque uniquement déterminée par la densité conjointe d'états entre bande de valence et bande de conduction (BRUST (1964)):
- les électrons qui contribuent effectivement dans cette région sont les électrons de valence, quatre en moyenne par atome et on peut définir une énergie $\hbar\omega_0$ qui sature la règle de somme

$$\int_{\hbar\Omega}^{\hbar\omega_0} \hbar\omega \epsilon''(\hbar\omega) d\hbar\omega = \frac{\pi}{2} (\hbar\Omega_p)^2$$

où Ω_p est la fréquence de plasma pour les électrons de valence et Ω désigne une énergie ou fréquence qui est au-dessous du seuil des transitions électroniques ω_g mais bien au-dessus de la fréquence infrarouge du réseau. En tenant compte des conclusions précédentes, $\hbar\omega_0$ peut être considérée comme une différence d'énergies entre la bande de valence et la bande de conduction et moyennée sur la densité conjointe d'états de ces deux bandes. A remarquer que les transitions près du gap optique, ω_g , ne contribuent pas d'une manière appréciable.

- à l'aide de $\hbar\omega_0$ on peut définir une constante diélectrique effective

$$\epsilon(0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_{\hbar\omega_g}^{\hbar\omega_0} \frac{\epsilon''(\hbar\omega)}{\hbar\omega} d(\hbar\omega)$$

la différence $\epsilon(0) - \epsilon(\infty)$ est attribuée aux contributions des couches électro-niques internes du type d; elle est de l'ordre de 5 % comparée à $\epsilon(0)$. Ceci montre que les transitions virtuelles au-dessous de $\hbar\omega_0$ des électrons de valence sont surtout responsables pour $\epsilon(0)$. Nous donnons dans le tableau II-2 la valeur de $\hbar\omega_0$ pour quelques composés (voir tableau, page 38).

Il est intéressant d'obtenir une expression approximative de $\epsilon(0)$ et $\hbar\omega_0$. L'expression de $\epsilon(\underline{q}, \omega)$ pour un semiconducteur cubique est donnée par

$$\epsilon(\underline{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\underline{k}, \ell} \sum_{\ell'} \frac{|\langle \underline{k}, \ell | e^{i\underline{q} \cdot \underline{r}} | \underline{k} + \underline{q}, \ell' \rangle|^2}{E_{\underline{k} + \underline{q}, \ell'} - E_{\underline{k}, \ell} - \hbar\omega} (f(E_{\underline{k} + \underline{q}, \ell}) - f(E_{\underline{k}, \ell}))$$

où $f(E_{\underline{k}, \ell})$ est la fonction de distribution de FERMI-DIRAC et $|\underline{k}, \ell\rangle$ désignent les états de Bloch, $\underline{k}$ étant le vecteur d'onde dans la zone réduite et ℓ désignant les bandes. Pour la dérivation de cette expression, les corrections de champ local ont été négligées; celles-ci sont dues à des composantes de Fourier, $e^{i(\underline{k} + \underline{K}) \cdot \underline{r}}$ du champ électrique microscopique qui varient rapidement sur une cellule unité (ADLER(1962) & WISER(1963)., $\underline{K}$ étant un vecteur de

l'espace réciproque. Pour notre cas, c'est plus commode de transcrire l'expression dans le modèle de la zone étendue; de plus, on suppose que $\hbar\omega$ est suffisamment en-dessous du seuil de transitions électroniques pour qu'il puisse être négligé : on obtient (PENN(1962), ZIMAN(1965))

$$\epsilon(\underline{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\underline{k}, \underline{K}} \frac{|\langle \underline{k} | e^{i\underline{q} \cdot \underline{r}} | \underline{k} + \underline{q} + \underline{K} \rangle|^2}{E_{\underline{k} + \underline{q} + \underline{K}} - E_{\underline{k}}} (f(E_{\underline{k} + \underline{q} + \underline{K}}) - f(E_{\underline{k}})) \quad (\text{II.03})$$

Nous supposons que tous les états de valence sont remplis alors que ceux de conduction sont vides et par conséquent il n'y a pas de contribution due aux porteurs libres. Nous nous intéressons à la quantité $\epsilon(\underline{q}, \omega)$ pour $\underline{q}$ très petit par rapport à $\frac{1}{a}$; alors $|\underline{k} + \underline{q} + \underline{K}\rangle$ se trouve verticalement au-dessus de $|\underline{k}\rangle$. Supposons maintenant que

$$E_{\underline{k} + \underline{q} + \underline{K}} - E_{\underline{k}} \approx E_0 \quad (\text{II.04})$$

TABLEAU II-2

DONNEES CONCERNANT LES COMPOSES SEMICONDUCTEURS III-V

	a (A) constante du réseau ^(a)	$\chi_o^{(1)}$ Susceptibilité linéaire macroscopique ^(b)	$h\omega_o$ (eV) Energie moyenne ^(c)
InSb	6.079	1.17	4.7
InAs	6.058	0.86	
InP	5.809	0.69	
GaSe	6.095	1.07	
GaAs	5.653	0.81	5.9
GaP	5.451	0.59	6.5
AlSb	6.135	0.71	
BP	4.538		

(a) MASS, M., (1966) dans Semiconductors & Semimetals, édit.par WILLARDSON R.K.

& A.C. BEER (Academic Press Inc., N.Y.) Vol. 3 p.14

(b) GIESECHE (1966) ibid. Vol. 2 p.63

(c) PHILIPP, H.R. & H. EHRENREICH (1966) ibid Vol. 3, p.91

sur toute la zone et cherchons à estimer l'expression

$$\sum_{\underline{k}} \sum_{\underline{k}'} |\langle \underline{k} | e^{i\underline{q} \cdot \underline{r}} | \underline{k} + \underline{q} + \underline{k}' \rangle|^2$$

Utilisons dans ce but la règle de somme (voir par exemple ZIMAN (1965)

p;139).

$$\sum_n (E_n - E_s) |\langle n | e^{i\underline{q} \cdot \underline{r}} | s \rangle|^2 = \frac{\hbar \omega^2}{2m} \quad (\text{II.05})$$

qui est obtenue en prenant la valeur moyenne de

$$[[H_0, e^{iq \cdot r}], e^{-iq \cdot r}]$$

sur l'état propre $|s\rangle$ de H_0 . Pour $|s\rangle \equiv |\underline{k}\rangle$ & $|n\rangle \equiv |\underline{k}+\underline{q}+\underline{K}\rangle$ et en injectant

l'approximation (II.04) dans (II.05) on obtient

$$\sum_{\underline{k}} \sum_{\underline{K}} | \langle \underline{k} | e^{iq \cdot r} | \underline{k}+\underline{q}+\underline{K} \rangle |^2 = \sum_{\underline{k}} \frac{1}{E_0} \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \quad (\text{II.06})$$

Substituant (II.04) & (II.06) dans (II.03) et effectuant la somme sur toutes les $|\underline{k}\rangle$ on obtient

$$\epsilon(0) \equiv \epsilon_{\infty} = 1 + \left(\frac{\hbar \Omega_p}{E_0} \right)^2 \quad (\text{II.07})$$

où $\Omega_p = (4\pi n e^2 / m)^{1/2}$ est la fréquence de plasma des électrons de valence dont la densité est n . E_0 est la distance moyenne en énergie entre états, situés verticalement l'un au-dessus de l'autre dans la zone étendue. PENN(1962) en utilisant E_0 comme paramètre ajustable a obtenu l'expression de $\epsilon(\underline{q}, 0)$ de Ge et Si par un modèle de bandes isotropes. C'est cette même expression qui est le point de départ du modèle diélectrique des liaisons dans les semiconducteurs proposé par PHILLIPS (1968). Ceci sera considéré avec plus de détail dans le chapitre III.

La réponse nonlinéaire quadratique aux champs appliqués est décrite par la susceptibilité du second ordre $\chi^{(2)}$ qui pour des longueurs d'ondes grandes par rapport à la constante du réseau n'a qu'une seule composante indépendante $\chi_{xyz}^{(2)}$. L'expression de cette quantité dans le formalisme de bandes et en négligeant les corrections dûes au champ local a été donnée par plusieurs auteurs et en particulier par CHANG et al (1965). Ces auteurs ont étudié expérimentalement la dispersion de cette quantité et ont montré que le comportement de $\chi^{(2)}$ dans le domaine de transitions électroniques entre bande de valence et bande de conduction est dominé par la structure détaillée de la densité conjointe d'états entre ces deux bandes. Par contre pour des fréquences bien au-dessous du seuil des transitions électroniques leur expression montre que l'on nécessite uniquement une connaissance de la densité moyenne des états. Nous remarquons aussi que les porteurs libres ne contribuent pas à $\chi^{(2)}$; ceci est une conséquence de la symétrie par inversion de temps (BUTCHER & McLEAN (1963)).

Les conclusions précédentes pour $\epsilon=1+4\pi\chi^{(1)}$ montrent que dans le domaine de fréquences qui nous intéresse ce sont surtout les électrons de valence qui sont responsables pour les propriétés diélectriques linéaires alors que la contribution des noyaux et des couches électroniques profondes peut être négligée dans le calcul de $\chi^{(1)}$. Ceci est encore plus légitime pour le calcul de $\chi^{(2)}$. Les arguments donnés ci-dessus s'appliquent pour cette quantité. De plus cette quantité est nulle pour des atomes libres possédant un centre de symétrie. Dans un solide cette symétrie peut être cassée à cause des interactions mutuelles de l'atome avec ses voisins; cette cassure étant plus importante pour les électrons de valence, le mécanisme de nonlinéarités par conséquent doit être cherché à l'interaction de ces électrons de valence avec les champs électromagnétiques incidents.

Dans le domaine de fréquences considéré, il n'y a pas de contribution à $\chi^{(2)}$ par des porteurs libres ou par des transitions réelles et ainsi aucune région de la zone de Brillouin n'est particulièrement favorisée. Par conséquent, la structure détaillée des bandes a peu d'influence sur la valeur de $\chi^{(2)}$ dans ce domaine. En plus dans ce cas $\chi^{(2)}$ ainsi que $\chi^{(1)}$ sont déterminées uniquement par la connaissance de la distribution de la densité électronique de valence (voir appendice C). Dans un composé à bande de valence remplie la fonction d'onde totale antisymétrisée n'est pas affectée par le choix de fonctions d'onde à un électron localisées ou d'une combinaison linéaire appropriée de celles-ci. Pour ce type de problème où la connaissance de la structure détaillée des bandes n'est pas exigée mais plutôt la connaissance de la distribution électronique spatiale le modèle moléculaire des composés III-V paraît approprié. LEMAN & FRIEDEL(1962) ont souligné ce point pour les éléments semiconducteurs IV-IV. Pour ces semiconducteurs le modèle des liaisons pour représenter la distribution spatiale des électrons de valence paraît bien établi. A cause de la similarité des semiconducteurs III-V et IV-IV, au moins en ce qui concerne leurs propriétés diélectriques linéaires, on peut supposer que la validité de ce modèle persiste également quand il s'agit de décrire les électrons de valence dans les composés

Le modèle moléculaire de ces composés a été étudié par plusieurs auteurs et en particulier par GUBANOV (1959) GUBANOV & PUSHKAREV (1960) et par COULSON, REDEI & STOCKER (1962). Tous ces auteurs ont été plus ou moins inspirés par le traitement de l'énergie cohésive du diamant par SCHMID(1953). Dans toute sa généralité ce modèle consiste à considérer les électrons de valence, huit par cellule unité, comme un système de paires d'électrons séparées. Le hamiltonien du système est

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,IV} \frac{e^2 Z_{III}}{R_{iIV}} + \sum_{i,V} \frac{e^2 Z_V}{R_{iV}} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} e^2 \quad (II.08)$$

où i, j réfèrent aux électrons & α, β , A, B, aux noyaux ; eZ_X est la charge du noyau X moins la charge des électrons des couches internes, leurs charges étant supposées concentrées sur les noyaux, r_{ij} , R_{iX} , $R_{\alpha\beta}$ sont les distances électrons-électron, électron-noyaux et noyau-noyau. La fonction d'onde totale Ψ du système d'électrons de valence dans son état fondamental satisfait aux trois postulats de séparabilité énoncés dans l'appendice A (PARKS & PARR(1958)). C'est un produit antisymétrique des fonctions d'onde à deux électrons $\Lambda_K(i, j)$ antisymétriques elles-mêmes par rapport à une permutation des coordonnées de deux électrons. Ces dernières sont formées à partir d'un ensemble des orbitales à un électron $\{\lambda_K\}$ différents pour différents I. Plus précisément Λ_K est une expression linéaire des déterminants de Slater formées des orbitales de l'ensemble $\{\lambda_K\}$. Les coefficients de cette expression linéaire sont ensuite déterminés par la condition de minimisation de la valeur moyenne

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (II.09)$$

Dans le cas des composés III-V ainsi que dans le cas des semi-conducteurs IV-IV les paires d'électrons séparées sont accomodées à des liaisons effectivement localisées entre atomes plus proches voisins; il y a quatre atomes voisins plus proches pour chaque atome du réseau et par conséquent quatre liaisons équivalentes par cellule unité avec une paire d'électrons chacune. On suppose que les électrons des couches internes ne sont pas couplés aux électrons de valence et par conséquent ne sont pas affectés par la formation des liaisons. Par la suite, nous aurons souvent intérêt à considérer comme une unité les quatre liaisons issues d'un seul atome (voir fig.II-2). Nous choisirons alors toujours l'atome de valence III

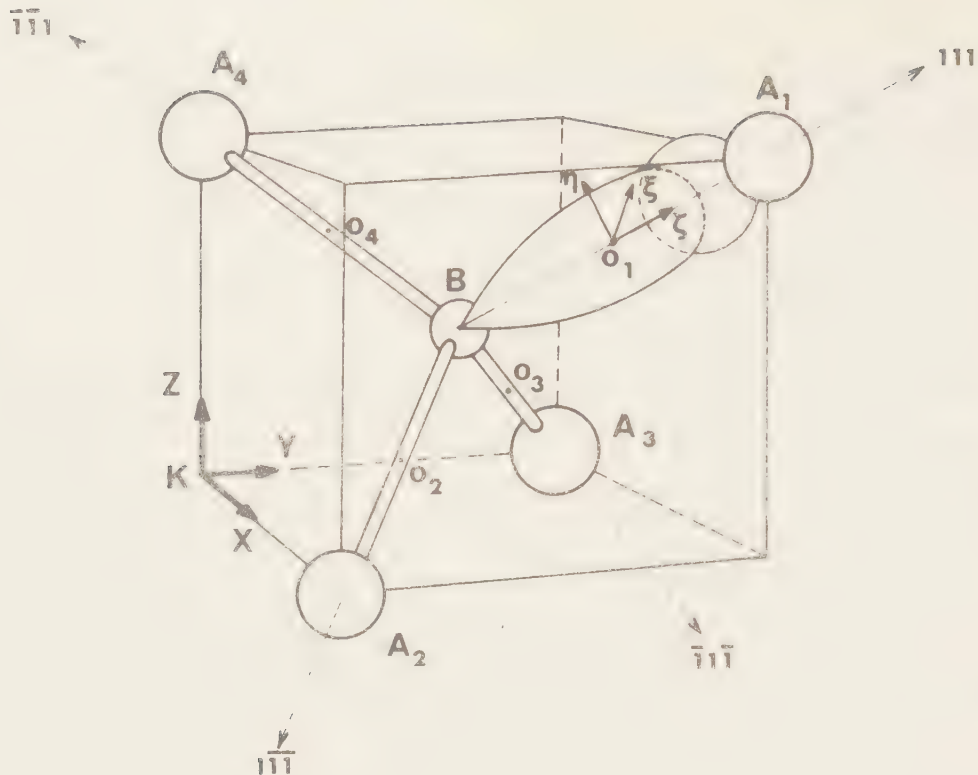


Fig. II-2

Fig. II.2 : Quatre liaisons équivalentes d'une cellule unité d'un composé III-V; B est l'atome de valence III et A celui de valence V. L'axe cristallin 111 et l'axe de liaison correspondant $O_1\bar{z}$ sont dirigés de l'atome III à l'atome V de la liaison BA_1 et la même convention est utilisée pour les trois autres directions. La convention d'axes et celle de GATOS, H.C. & M.C. LAVINE (1960) J.Electrochem. Soc. 107, 427

comme origine et les liaisons seront repérées par deux indices : I, se rapportant à l'atome d'origine et $\kappa = 1, 2, 3, 4$ désignant les quatre liaisons issues de l'atome I. On désignera par "cellule unité, I", l'ensemble de liaisons autour de l'atome I. Un tel ensemble est représenté dans la fig. II.2. Le cristal est ainsi représenté par un réseau de liaisons. Les fonctions de paire sont formées à partir des orbitales atomiques localisées aux deux atomes respectivement entre lesquels se forme la liaison. Les coefficients sont ensuite déterminés par la minimisation de $\langle H \rangle$. A cause de l'équivalence des liaisons, le problème se ramène effectivement à celui de la détermination d'une seule fonction de paire à laquelle on peut aussi attacher un hamiltonien effectif. Comme point de départ, on peut

considérer les liaisons comme indépendantes et chacune décrite par ce hamiltonien effectif.

Dans le présent travail, suivant COULSON et al (1962), nous utiliserons alors la représentation la plus simple pour traiter ces liaisons indépendantes qui est celle des orbitales moléculaires à combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO-MO). D'après cette méthode, les deux électrons d'une liaison quelconque I_x sont définis par un hamiltonien effectif à un électron $H_I^{(o)}$ et sont représentés à l'état fondamental par une fonction de paire localisée et anti-symétrisée

$$\psi_{I_x,o}^{(o)}(1,2) = - \psi_{I_x,o}^{(o)}(2,1)$$

de la forme :

$$\psi_{I_x,o}^{(o)}(1,2) = \psi_{I_x,o}^{(o)}(1) \psi_{I_x,o}^{(o)}(2) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \} \quad (II.10)$$

où

$$\psi_{I_x,o}^{(o)}(i) = \frac{1}{(1+2\lambda S+\lambda^2)^{1/2}} (\phi_V(i) + \lambda \phi_{III}(i)) \quad (II.11)$$

et ϕ_{III} & ϕ_V désignent des orbitales atomiques hybrides de l'atome du groupe III & V respectivement dirigées le long de l'axe de la liaison I , S est l'intégrale de recouvrement entre ces deux orbitales et λ est le paramètre de polarité de la liaison qui doit être déterminé. Nous supposons que les sont des orbitales hybrides sp^3 , tétraédrales orientées autour de chaque atome de telle manière que les deux orbitales qui sont couplées ensemble pour former (II.11) pointent l'une vers l'autre. Avec de telles fonctions d'onde, la distribution électronique de chaque liaison possède la symétrie de révolution autour de l'axe de la liaison. En fait, la symétrie $\bar{4}3m$ permet un mélange d'orbitales sp^3 , d et f et ceci aurait introduit une assymétrie par rapport aux rotations autour de l'axe de la liaison (PAULING (1945)). Nous négligeons cet effet bien que les formules que nous décrivons par la suite ainsi que les méthodes de calcul soient générales et permettent de tenir compte de ces corrections dues à l'asymétrie par rotation. Dans ce modèle de COULSON et al(1962) les orbitales atomiques sont du type Slater alors que celles utilisées par GUBANOV(1959) & GUBANOV & PUSHKAREV(1960) sont déterminées par d'autres critères. Les deux modèles sont décrits dans l'appendice

B où nous donnons aussi les valeurs des coefficients utilisés.

Dans une première approximation, nous supposons que le système d'électrons de valence est décrit par un hamiltonien total H_0 qui est une somme de hamiltoniens des liaisons indépendantes $H_{I\kappa}^{(0)}$:

$$H_0 = \sum_I \sum_{\kappa} H_{I\kappa}^{(0)}$$

Nous désignons par $E_{I\kappa,i}^{(0)}$ et par $\psi_{I\kappa,i}^{(0)}$ les valeurs propres et les fonctions propres de chacun de ces hamiltoniens de liaison et par $E_i^{(0)}$ et $\psi_i^{(0)}$ celles de H_0 respectivement. La fonction d'onde de l'état fondamental du système total est en particulier le produit de Hartree

$$\psi_0^{(0)} \equiv \psi_{\text{Val}}^{(0)} = \prod_{I=1}^M \prod_{\kappa=1}^4 \psi_{I\kappa,0}^{(0)}(1,2) \quad (\text{II.13})$$

où $\psi_{I\kappa,0}^{(0)}$ sont les (II.10) et on a supposé qu'il y a M cellules-unité.

Si cette représentation était parfaitement correcte, les électrons associés à chaque liaison seraient localisés en des groupes sans échange ni interaction entre électrons des différents groupes. Cette situation ne peut exister en réalité dans l'état cristallin. Pourtant certaines propriétés diélectriques, la structure relativement très ouverte de la blende ainsi que des propriétés physico-chimiques suggèrent qu'en première approximation, il est possible de considérer les paires d'électrons de valence comme indépendantes et à propriétés additives. Toute déviation de cette additivité sera due à l'interaction entre ces liaisons décrite par le hamiltonien résiduel

$$V_e = H - H_0 = \frac{1}{2} \sum_{IJ} V_{IJ} \quad (\text{II.14})$$

Celle-ci sera considérée comme une perturbation aux fonctions d'onde du type (II.13) qui les modifie même en l'absence de toute autre perturbation extérieure. Dans la section suivante, nous donnons une expression plus explicite de V_{IJ} ; dans (II.14) nous avons anticipé la simplification qui sera adoptée par la suite, à savoir que les interactions mutuelles sont exprimées en termes d'interactions entre cellules unités, chaque cellule étant composée de quatre liaisons et les interactions entre ces liaisons d'une cellule étant incorporées dans le calcul de $\psi_{I\kappa,0}^{(0)}$ (Voir aussi App. B).

.../

B. SUSCEPTIBILITES ET CHAMP LOCAL

Ce réseau des liaisons est placé dans un champ électrique statique uniforme. Le hamiltonien est alors la somme des trois parties

$$H = H_o + V_e + V(\underline{\mathcal{E}}) \quad (\text{II.15})$$

où $H_o = \sum_I \sum_X H_{IX}^{(o)}$, $V_e = \frac{1}{2} \sum_{IJ} V_{IJ}$ et $V(\underline{\mathcal{E}}) = -e \sum_{I=1}^8 \underline{X}_I \underline{\mathcal{E}}$
 $e\underline{X}_I$ est l'opérateur moment dipolaire électronique des huit électrons de valence distribués par paires en quatre liaisons autour de l'atome I.

$$\underline{X}_I = \sum_{i=1}^8 \underline{x}_i$$

(cell. unité I)

En présence du champ électrique $\underline{\mathcal{E}}$ la fonction d'onde totale du système $\psi_o^{(o)}$ et son énergie dans l'état fondamental $E_o^{(o)}$ se modifient et deviennent $\psi_o(\underline{\mathcal{E}})$ & $E_o^{(o)} + \Delta E_o(\underline{\mathcal{E}})$ respectivement. A ce changement d'énergie, E_o , correspond une polarisation totale induite

$$P_i = - \frac{\partial \Delta E_o}{\partial \mathcal{E}_i}$$

Dans la représentation des liaisons indépendantes adoptée ici, cette polarisation induite, à l'échelle microscopique, est due aux dipôles moyens microscopiques induits sur chaque liaison séparément sous l'action globale du champ appliqué $\underline{\mathcal{E}}$ et des champs dus aux interactions induites entre les liaisons par le champ $\underline{\mathcal{E}}$. Ces dernières sont assurées par le terme V_e qui est toujours présent et modifie les fonctions d'onde même en l'absence du champ extérieur. Ce champ effectif $\underline{\mathcal{F}}_I$, qui en agissant sur les électrons, polarise chaque liaison de la cellule I décrite par le hamiltonien $H_{I\kappa}^{(o)}$, est en effet différent de $\underline{\mathcal{E}}$.

LORENTZ(19) a considéré le cas d'un cristal cubique avec les électrons liés et bien localisés et a calculé le champ effectif sur un site cubique dû aux dipôles parallèles $\underline{p}$ induits par un champ $\underline{\mathcal{E}}$ sur tous les autres sites; il démontre que ce champ effectif est $\underline{\mathcal{E}} + \frac{4\pi}{3} N \underline{p}$ où N est le nombre des dipôles par unité de volume. DARWIN (1934) dans sa discussion détaillée sur le champ effectif justifie la validité de ce modèle de cristal fictif pour le cas des cristaux ioniques. Par contre pour les métaux où les électrons sont libres de

se déplacer dans tout le cristal et par conséquent subissent l'action de la moyenne spatiale du champ sur tout le cristal DARWIN (1934) montre que l'on doit prendre $\mathcal{F}_I = \underline{\mathcal{E}}$. Ces considérations ne sont pas applicables au cas considéré ici : les électrons ne sont pas localisés sur des sites cubiques; ils ne sont pas non plus libres de se déplacer partout dans le cristal. A cause de l'important recouvrement entre les orbitales atomiques qui interviennent dans la formation des liaisons, les électrons sont confinés plutôt dans les régions entre sites voisins. $\mathcal{F}_I$ varie d'une manière complexe sur cette région et un calcul de cette quantité en partant de premiers principes est hors de question. Dans ce but nous nous servirons d'une méthode analogue à celle du champ self-consistant de Hartree. Comme on vient de le dire, la modification du champ agissant sur chaque liaison par rapport à sa valeur macroscopique $\underline{\mathcal{E}}$ est due à V_e . Ce terme est la source de deux interactions entre électrons : celles d'échange et celles de Coulomb. Les premières sont importantes entre plus proches voisins et décroissent rapidement avec la distance entre électrons: elles sont essentiellement de courte portée. Les interactions de Coulomb par contre sont de longue portée, et, pour des distances plus longues que les dimensions d'une cellule unité peuvent être développées en séries des multipôles des densités électroniques des liaisons. Pour des distributions localisées et sans recouvrement ni échange d'électrons, le terme dipolaire dans ce développement en séries aurait suffi et on obtiendrait effectivement le modèle considéré par LORENTZ.

On aurait alors

$$V_e = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{\underline{X}_I \underline{L}_{IJ} \underline{X}_J}{R_{IJ}^3} \quad (\text{II.16})$$

où

$$\underline{L}_{IJ} = (\underline{I} - 3 \underline{\hat{R}}_{IJ} \underline{\hat{R}}_{IJ}) \quad (\text{II.17})$$

$\underline{I}$ est le tenseur-unité d'ordre deux et $\underline{\hat{R}}_{IJ}$ est le vecteur unité porté par R_{IJ} .

Dans le cas des distributions qui se recouvrent, les forces d'échange et les autres multipôles deviennent importants. Ces interactions varient rapidement sur une cellule unité et vont donner au champ local une valeur plus faible que celle du cas de Lorentz. En fait, dans le cas limite où toutes les interactions

multipolaires des différents ordres sont importantes, les surfaces nodales du champ créé par un multipole d'ordre donné s'intercalent entre celles de l'ordre inférieur et les contributions des multipoles se compensent si bien que le champ local devient égal au champ macroscopique; on obtient le cas d'un métal avec une distribution électronique uniforme. Il est impossible de rendre compte de ces interactions multipolaires dans les cas intermédiaires entre celui du cristal ionique et du métal. De plus dans le cas des liaisons, une partie de ces interactions est déjà incluse dans la formation des liaisons. Pour cette raison et pour tenir compte de la réduction du champ local comparé au cas de Lorentz, nous faisons l'hypothèse que V_e peut toujours se mettre sous la forme (II.16) mais les $\underline{L}_{IJ}$ maintenant ne sont plus donnés par (II.17) mais sont plutôt des quantités renormalisées ou effectives dans lesquelles nous incluons la réduction du champ dipolaire de Lorentz par les forces d'échange et multipolaires. Plus précisément, nous allons supposer que

$$V_e = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} V_{IJ} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{\underline{X}_I \tilde{\underline{L}}_{IJ} \underline{X}_J}{R_{IJ}} \quad (\text{II.18})$$

où $\tilde{\underline{L}}_{IJ}$ sont les quantités renormalisées par les forces à courte portée et

$$\sum_{I \neq J} \frac{\tilde{\underline{L}}_{IJ}}{R_{IJ}^3}$$

est une expression finie, et uniforme sur toute l'étendue d'une liaison de la cellule I; on posera

$$\sum_{I \neq J} \frac{\tilde{\underline{L}}_{IJ}}{R_{IJ}^3} = -\frac{L}{V}$$

où $V = a^3/4$ est le volume d'une cellule unité dans le cas des composés III-V.

Avec ces hypothèses simplificatrices, procédons maintenant pour obtenir $\chi^{(1)}$ & $\chi^{(2)}$, les susceptibilités linéaires et du second ordre, à partir des quantités se rapportant aux unités primaires de notre modèle, les polarisabilités de 4 liaisons d'une cellule unité.

Isolons une liaison décrite par le hamiltonien effectif $H_{IX}^{(0)}$ et considérons cette liaison en présence d'un champ électrique uniforme $\mathcal{F}_I$ que nous allons ensuite assimiler au champ local une fois la liaison réincorporée dans son environnement cristallin. L'énergie et la fonction d'onde se modifient et la liaison acquiert un moment dipolaire induit p_{IX} . En se limitant aux termes de troisième ordre en $\mathcal{F}_I$, son énergie peut s'écrire :

$$W_{IX} = W_{IX}^{(0)} - p_{IX}^{(0)} \cdot \mathcal{F}_I - \frac{1}{2} \underline{\alpha}_{IX} \mathcal{F}_I \mathcal{F}_I - \frac{1}{3} \underline{\beta}_{IX} \mathcal{F}_I \mathcal{F}_I \mathcal{F}_I \quad (\text{II.19})$$

où $p_{IX}^{(0)}$ est le moment dipolaire électronique statique de la liaison

$\underline{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité linéaire de la liaison

$\underline{\beta}$ est le tenseur de polarisabilité du second ordre de la liaison.

Les expressions de $\underline{\alpha}$ & $\underline{\beta}$ peuvent être obtenues par la théorie des perturbations comme dans le Chapitre I. Pour le domaine des fréquences considéré, on peut poser $\omega_1 \approx \omega_2 \approx 0$ et utiliser la théorie des perturbations ne dépendant pas du temps, leurs expressions sont données dans la section C. Quand on néglige la dispersion, les composantes de $\underline{\alpha}$ et de $\underline{\beta}$ ne sont pas indépendantes. On a en effet les symétries suivantes

$$\alpha_{\lambda\mu} = \alpha_{\mu\lambda}$$

et

$$\beta_{\lambda\mu\nu} = \beta_{\mu\nu\lambda} = \beta_{\nu\lambda\mu} = \beta_{\lambda\nu\mu} = \beta_{\nu\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda\nu}$$

ainsi il n'y a que 6 composantes indépendantes dans $\underline{\alpha}$ et 10 dans $\underline{\beta}$.

Le hamiltonien de la liaison en présence du champ électrique est

$$H_I = H_{IX}^{(1)} + H_{IX}^{(2)} = \sum_{i=1}^2 \{ H_{IX}^{(0)}(i) - \exp(\mathcal{F}_I) \} = H_{IX}^{(0)} + H'$$

puisque nous supposons les deux électrons indépendants et équivalents.

Soit $\psi_{IX}(\mathcal{F}_I)$ et $W_{IX}(\mathcal{F}_I)$ la fonction d'onde et l'énergie du système perturbé.

On se place dans le domaine de validité de la théorie des perturbations et

on pose

$$\psi_{IX}(\mathcal{F}_I) = \psi_{IX}^{(0)} + \psi_{IX}^{(1)} + \psi_{IX}^{(2)} + \dots \quad (\text{II.20a})$$

L'énergie du système s'écrit :

$$W_I(\mathcal{F}) = \langle \Psi_{I_K-I}(\mathcal{F}) | H_{I_K} | \Psi_{I_K-I}(\mathcal{F}) \rangle = W_{I_K,0}^{(0)} + W_{I_K,0}^{(1)} + W_{I_K,0}^{(2)} + W_{I_K,0}^{(3)} + \dots \quad (\text{II.20a})$$

en se limitant aux termes du troisième ordre. On a supposé aussi que

$\Psi_{I_K-I}(\mathcal{F})$ est normalisée à l'unité à chaque ordre de la perturbation. Cette condition entraîne les relations

$$\langle \Psi_{I_K}^{(1)} | \Psi_{I_K}^{(0)} \rangle = 0 \quad (\text{II.21a})$$

$$2 \langle \Psi_{I_K}^{(2)} | \Psi_{I_K}^{(0)} \rangle + \langle \Psi_{I_K}^{(1)} | \Psi_{I_K}^{(1)} \rangle = 0 \quad (\text{II.21b})$$

$$2 \langle \Psi_{I_K}^{(3)} | \Psi_{I_K}^{(0)} \rangle + 2 \langle \Psi_{I_K}^{(2)} | \Psi_{I_K}^{(1)} \rangle = 0 \quad (\text{II.21c})$$

On suppose les fonctions d'ondes réelles et les opérateurs hermétiques.

En injectant (II.20a) dans (II.20b) tenant compte de l'herméticité de

$H_{I_K}^{(0)}$ & H' = - $e x_{I-I}$ et comparant avec le développement (II.19) on obtient :

$$W^{(1)} = - \frac{1}{2} \mathcal{F} \mathcal{F} = \langle \Psi_{I_K}^{(0)} | H' | \Psi_{I_K}^{(0)} \rangle$$

$$W^{(2)} = - \frac{1}{2} \alpha_{I_K-I-I} \mathcal{F} \mathcal{F} = 2 \langle \Psi_{I_K}^{(2)} | H_{I_K}^{(0)} | \Psi_{I_K}^{(0)} \rangle + \langle \Psi_{I_K}^{(1)} | H_{I_K}^{(0)} | \Psi_{I_K}^{(1)} \rangle + 2 \langle \Psi_{I_K}^{(1)} | H' | \Psi_{I_K}^{(0)} \rangle$$

$$W^{(3)} = - \frac{1}{3} \beta_{I_K-I-I-I} \mathcal{F} \mathcal{F} = 2 \langle \Psi_{I_K}^{(3)} | H_{I_K}^{(0)} | \Psi_{I_K}^{(0)} \rangle + \langle \Psi_{I_K}^{(2)} | H_{I_K}^{(0)} | \Psi_{I_K}^{(1)} \rangle + \langle \Psi_{I_K}^{(1)} | H_{I_K}^{(0)} | \Psi_{I_K}^{(2)} \rangle + 2 \langle \Psi_{I_K}^{(2)} | H' | \Psi_{I_K}^{(0)} \rangle + \langle \Psi_{I_K}^{(1)} | H' | \Psi_{I_K}^{(1)} \rangle$$

Les polarisabilités correspondantes de l'ensemble de 4 liaisons d'une cellule unité peuvent être obtenues à partir de celles d'une liaison en tenant compte du caractère tensoriel de ces quantités. On a pour une cellule unité I

$$P_I = P_i^{(0)} = \sum_{\kappa} a_{i\mu}^{\kappa} P_{I\kappa,\mu}^{(0)}$$

$$\alpha_I \equiv \alpha_{ij} = \sum_{\kappa} a_{i\mu}^{\kappa} a_{j\nu}^{\kappa} \alpha_{I\kappa,\mu\nu}$$

$$\beta_I \equiv \beta_{ijk} = \sum_{\kappa} a_{i\mu}^{\kappa} a_{j\nu}^{\kappa} a_{k\rho}^{\kappa} \beta_{I\kappa,\mu\nu\rho}$$

$a_{i\mu}^{\kappa}$ sont les cosinus de direction des axes de la liaison κ par rapport aux axes de la cellule unité I avec origine l'atome I. Ces derniers coïncident avec les axes cristallins. (voir Fig. II-2). On obtient :

$$P_i^{(0)} = 0$$

$$\alpha_{ij} = \alpha \delta_{ij}$$

$$\beta_{ijk} = \beta \varepsilon_{ijk}$$

...

où δ_{ij} & ϵ_{ijk} sont les tenseurs de Kronecker et Levi-Civita respectivement et

$$\alpha = \frac{4}{3} (\alpha_{\xi\xi} + \alpha_{\eta\eta} + \alpha_{\zeta\zeta}) \quad (\text{II.22a})$$

$$\beta = \frac{8}{3\sqrt{3}} \left\{ \beta_{\zeta\zeta\zeta} - \frac{3}{2} (\beta_{\xi\xi\xi} + \beta_{\eta\eta\eta}) - \frac{1}{3} (\beta_{\eta\eta\eta} - 3\beta_{\xi\eta\xi}) \right\} \quad (\text{II.23a})$$

Pour des liaisons à symétrie axiale on a $\alpha_{\xi\xi} = \alpha_{\eta\eta} = \alpha$, $\alpha_{\zeta\zeta} = \alpha_{\perp}$ et $\beta_{\xi\eta\xi} = \beta_{\eta\eta\eta} = 0$, $\beta_{\xi\zeta\xi} = \beta_{\eta\zeta\eta} = \beta_{\perp}$ & $\beta_{\zeta\zeta\zeta} = \beta_{\parallel}$ et on obtient :

$$\alpha = \frac{4}{3} (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}) \quad (\text{II.22b})$$

$$\beta = \frac{8}{3\sqrt{3}} (\beta_{\parallel} - 3\beta_{\perp}) \quad (\text{II.23b})$$

ce sont les polarisabilités microscopiques d'une cellule unité.

Considérons maintenant l'ensemble de liaisons, chacune soumise à l'action du champ local $\mathcal{F}_I$. La fonction d'onde totale du système est :

$$\Psi_0(\mathcal{F}) = \prod_I \prod_{\kappa=1}^4 \Psi_{I\kappa,0}(\mathcal{F})$$

Avec cette fonction d'onde l'énergie du système de liaisons s'écrit :

$$E_0^{(0)} + \Delta E_0 = \langle \Psi_0(\mathcal{F}) | H_0 + V_e + V(\underline{\mathcal{E}}) | \Psi_0(\mathcal{F}) \rangle$$

Soit en tenant compte de (II.18) et (II.21) on obtient

$$\begin{aligned} E_0^{(0)} + \Delta E_0 = & E_0^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \mathcal{F}_I \alpha_{IJ} \mathcal{F}_J - \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \mathcal{F}_I \alpha_{IJ} \underline{\mathcal{E}} + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \mathcal{F}_I \alpha_{IJ} \frac{\tilde{L}_{IJ}}{R_{IJ}} \alpha_{J-I} \mathcal{F}_J + \\ & + \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \beta_{IJ} \mathcal{F}_I \mathcal{F}_J \mathcal{F}_I - \frac{1}{3} \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \beta_{IJ} \mathcal{F}_I \mathcal{F}_J \mathcal{F}_I - \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \beta_{IJ} \mathcal{F}_I \mathcal{F}_J \underline{\mathcal{E}} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \beta_{IJ} \mathcal{F}_I \mathcal{F}_J \frac{\tilde{L}_{IJ}}{R_{IJ}} \alpha_{J-I} \mathcal{F}_J + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \beta_{IJ} \mathcal{F}_I \mathcal{F}_J \frac{\tilde{L}_{IJ}}{R_{IJ}} \alpha_{J-I} \underline{\mathcal{E}} \} \frac{1}{R_{IJ}} \end{aligned} \quad (\text{II.24a})$$

Cette expression peut s'écrire aussi

$$E_0^{(0)} + \Delta E_0 = E_0^{(0)} - \Delta E_0^{(2)} - \Delta E_0^{(3)} = E_0^{(0)} - \frac{1}{2} \chi_{\underline{\mathcal{E}}}^{(1)} \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} - \frac{1}{3} \chi_{\underline{\mathcal{E}}}^{(2)} \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} \quad (\text{II.24b})$$

Pour obtenir $\chi^{(1)}$ & $\chi^{(2)}$ on doit connaître $\mathcal{F}_I$. Pour cela on considère les termes quadratiques dans (II.24 a) et on exige que

$$\Delta E_o^{(2)} = -\left\{ \frac{1}{2} \sum_I \mathcal{F}_I \alpha_{I-I} \mathcal{F}_I - \sum_I \mathcal{F}_I \alpha_{I-I} \mathcal{E} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \mathcal{F}_I \alpha_{IJ} \frac{\tilde{\mathcal{L}}_{IJ}}{3} \alpha_{J-J} \mathcal{F}_J \right\}$$

soit minimum par rapport à $\mathcal{F}_I$. Ceci donne

$$\frac{\partial \Delta E^{(2)}}{\partial \mathcal{F}_I} = 0$$

soit

$$\mathcal{F}_I = \mathcal{E} - \sum_J \tilde{\mathcal{L}}_{IJ} \alpha_{J-J} \mathcal{F}_J \quad (\text{II.25})$$

or, puisque $\mathcal{F}_I$ sont les mêmes pour toutes les cellules à cause de la symétrie, on obtient

$$\mathcal{F} = \mathcal{E} - \alpha \mathcal{F} \sum_J \frac{\tilde{\mathcal{L}}_{IJ}}{3} = \mathcal{E} + \alpha \mathcal{F} \frac{\mathcal{L}}{\mathcal{V}} = \mathcal{E} + \text{LN} \alpha \mathcal{F}$$

soit

$$\mathcal{F} = \frac{1}{1 - \text{LN} \alpha} \mathcal{E} \equiv f \mathcal{E} \quad (\text{II.26})$$

on obtient finalement :

$$\Delta E^{(2)} = - \frac{1}{2} \sum_I \mathcal{E} \alpha_{I-I} \mathcal{F}_I = - \frac{1}{2} N \alpha \mathcal{E} \mathcal{F} = - \frac{1}{2} \chi^{(1)} \mathcal{E} \mathcal{E}$$

soit

$$\chi^{(1)} = N \alpha f = N \tilde{\alpha} \quad (\text{II.27})$$

Tenant compte de (II.25) on a :

$$\Delta E^{(3)} = - \frac{1}{3} \sum_I \mathcal{F}_I \mathcal{F}_I \mathcal{F}_I = - \frac{1}{3} \chi_{\equiv}^{(2)} \mathcal{E} \mathcal{E} \mathcal{E}$$

soit

$$\chi_{\equiv}^{(2)} = N \beta f f f = N \tilde{\beta} \quad (\text{II.28})$$

où $\tilde{\alpha}$ & $\tilde{\beta}$ sont les polarisabilités macroscopiques d'une cellule unité.

On obtient finalement les expressions suivantes pour les susceptibilités

$$\chi^{(1)} = \frac{16}{9} \frac{f}{\alpha} (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}) \quad (\text{II.29})$$

$$\chi_{xyz}^{(2)} = \frac{32}{3\sqrt{3}} \frac{f^3}{3} (\beta_{\parallel} - 3\beta_{\perp}) \quad (\text{II.30})$$

La méthode précédente ne permet pas de calculer f numériquement. Dans le présent travail, nous supposons qu'une fois α calculée par le modèle des liaisons indépendantes, la valeur de f sera déterminée par la condition que l'expression (II.29) sera égale à sa valeur expérimentale (II.01) soit

$$\chi_o = \frac{\mathcal{E}_{\infty}^{-1}}{4\pi}$$

Nous définissons aussi la quantité

$$\delta = \chi_{xyz}^{(2)} / \{\chi^{(1)}\}^3 \quad (II.31)$$

qui est désignée par le nom de coefficient de MILLER (1964). Avec les hypothèses simplificatrices concernant le champ local, ce paramètre est indépendant du champ local et par conséquent est une quantité microscopique pour le modèle utilisé.

C. CALCUL DES POLARISABILITES; RESULTATS NUMERIQUES

Le calcul des susceptibilités est réduit à celui des polarisabilités d'une liaison. Ces quantités décrivent la réponse d'une liaison à un champ électrique uniforme $\underline{E}$ d'orientation quelconque par rapport à l'axe de la liaison. Leurs expressions sont données par la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger (voir appendice C). Dans le cadre de la méthode LCAO-M.O, nous supposons que les deux électrons d'une liaison sont équivalents et sans corrélation entre eux. En l'absence des champs extérieurs, chaque électron est décrit par un Hamiltonien effectif à un électron H_0 et par des fonctions d'onde $\psi^{(0)}$ dont le fondamental est du type (II.11) et sera désigné simplement par $\psi_0^{(0)}$. En présence d'un champ électrique uniforme, la portion du Hamiltonien qui décrit l'interaction de l'électron avec le champ électrique est

$$H' = -e \underline{r} \cdot \underline{E}$$

qui est considérée comme une perturbation. Pour le calcul des polarisabilités

α & β nous devons connaître d'après (II.21) les énergies $W_0^{(1)}$, $W_0^{(2)}$ & $W_0^{(3)}$

ainsi que les fonctions $\psi_0^{(1)}$, $\psi_0^{(2)}$ & $\psi_0^{(3)}$. On a

$$W_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | H' | \psi_0^{(0)} \rangle \quad (II.32a)$$

$$W_0^{(2)} = 2 \langle \psi_0^{(2)} | H_0 | \psi_0^{(0)} \rangle + \langle \psi_0^{(1)} | H_0 | \psi_0^{(1)} \rangle + 2 \langle \psi_0^{(1)} | H' | \psi_0^{(0)} \rangle \quad (II.32b)$$

$$W_0^{(3)} = 2 \langle \psi_0^{(3)} | H_0 | \psi_0^{(0)} \rangle + \langle \psi_0^{(2)} | H' | \psi_0^{(1)} \rangle + 2 \langle \psi_0^{(2)} | H' | \psi_0^{(0)} \rangle + \langle \psi_0^{(1)} | H' | \psi_0^{(1)} \rangle \quad (II.32c)$$

On va simplifier ces expressions. L'équation

$$(H_0 - E_0) \psi_0^{(0)} = 0$$

.../

et les conditions de normalisation (II.21b,c) donnent

$$\langle \psi_o^{(2)} | H_o | \psi_o^{(0)} \rangle = E_o^{(0)} \langle \psi_o^{(2)} | \psi_o^{(0)} \rangle = -\frac{1}{2} E_o^{(0)} \langle \psi_o^{(1)} | \psi_o^{(1)} \rangle$$

$$\langle \psi_o^{(3)} | H_o | \psi_o^{(0)} \rangle = E_o^{(0)} \langle \psi_o^{(3)} | \psi_o^{(0)} \rangle = -E_o^{(0)} \langle \psi_o^{(2)} | \psi_o^{(1)} \rangle$$

En remplaçant ces expressions dans (II.32b,c) on obtient

$$W_o^{(2)} = \langle \psi_o^{(1)} | H_o - E_o^{(0)} | \psi_o^{(1)} \rangle + 2 \langle \psi_o^{(1)} | H' | \psi_o^{(0)} \rangle$$

$$W_o^{(3)} = 2 \langle \psi_o^{(2)} | H_o - E_o^{(0)} | \psi_o^{(1)} \rangle + 2 \langle \psi_o^{(2)} | H' | \psi_o^{(0)} \rangle + \langle \psi_o^{(1)} | H' | \psi_o^{(1)} \rangle$$

La relation

$$(H_o - E_o^{(0)}) \psi_o^{(1)} + (H' - \langle \psi_o^{(0)} | H' | \psi_o^{(0)} \rangle) \psi_o^{(0)} = 0$$

et les conditions de normalisation (II.21a,b) donnent

$$\begin{aligned} \langle \psi_o^{(1)} | (H_o - E_o^{(0)}) | \psi_o^{(1)} \rangle &= -\langle \psi_o^{(1)} | (H' - \langle \psi_o^{(0)} | H' | \psi_o^{(0)} \rangle) | \psi_o^{(0)} \rangle \\ &= -\langle \psi_o^{(1)} | H' | \psi_o^{(0)} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_o^{(2)} | H_o - E_o^{(0)} | \psi_o^{(1)} \rangle &= -\langle \psi_o^{(2)} | (H' - \langle \psi_o^{(0)} | H' | \psi_o^{(0)} \rangle) | \psi_o^{(0)} \rangle \\ &= -\langle \psi_o^{(2)} | H' | \psi_o^{(0)} \rangle - \frac{1}{2} \langle \psi_o^{(0)} | H' | \psi_o^{(0)} \rangle \langle \psi_o^{(1)} | \psi_o^{(1)} \rangle \end{aligned}$$

De manière que pour les énergies $W_o^{(1)}$, $W_o^{(2)}$ & $W_o^{(3)}$ on obtienne finalement

les expressions suivantes

$$W_o^{(1)} = \langle \psi_o^{(0)} | H' | \psi_o^{(0)} \rangle \quad (\text{II.33a})$$

$$W_o^{(2)} = \langle \psi_o^{(0)} | H' | \psi_o^{(1)} \rangle \quad (\text{II.33b})$$

$$W_o^{(3)} = \langle \psi_o^{(1)} | (H' - \langle \psi_o^{(0)} | H' | \psi_o^{(0)} \rangle) | \psi_o^{(1)} \rangle \quad (\text{II.33c})$$

$\psi_o^{(1)}$ est orthogonale à $\psi_o^{(0)}$: $\langle \psi_o^{(1)} | \psi_o^{(0)} \rangle = 0$. Que $W_o^{(2)}$ & $W_o^{(3)}$ soient déterminés uniquement par la connaissance de $\psi_o^{(1)}$ est un cas spécial du

théorème général C1 énoncé dans l'appendice C où nous avons esquissé sa

démonstration générale. A cause de la symétrie de révolution de la liaison,

le choix de l'axe oz est à notre disposition et sera fait de façon que le champ

électrique $\underline{\mathcal{E}}$ ait les composantes $(\mathcal{E}_1, 0, \mathcal{E}_\parallel)$. Les polarisabilités des liaisons

sont définies par :

$$W = W_o - p^2 \mathcal{E}_\parallel - \frac{1}{2} (\alpha_\perp \mathcal{E}_\perp^2 + \alpha_\parallel \mathcal{E}_\parallel^2) - \frac{1}{3} (3\beta_\perp \mathcal{E}_\perp^2 \mathcal{E}_\parallel + \beta_\parallel \mathcal{E}_\parallel^3) \quad (\text{II.34})$$

qui est la forme simplifiée de (II.19) obtenue en tenant compte des relations de symétrie des polarisabilités dans le cas de symétrie axiale.

$\mathcal{E}_{\parallel}$ & $\mathcal{E}_{\perp}$ étant indépendants et quelconques en identifiant les deux expressions (II.34) & (II.20b) on obtient ;

$$\begin{aligned}\alpha_{\parallel} &= -4e \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}_{\parallel}} \langle \psi_0^{(0)} | \hat{\zeta} | \psi_0^{(1)} \rangle \\ \alpha_{\perp} &= -4e \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}_{\perp}} \langle \psi_0^{(0)} | \xi | \psi_0^{(1)} \rangle \\ \beta_{\parallel} &= -3e \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{E}_{\parallel}^2} \langle \psi_0^{(1)} | \hat{\zeta} | \psi_0^{(1)} \rangle \\ \beta_{\perp} &= -2e \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{E}_{\parallel} \partial \mathcal{E}_{\perp}} \langle \psi_0^{(1)} | \hat{\zeta} | \psi_0^{(1)} \rangle - e \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{E}_{\perp}^2} \langle \psi_0^{(1)} | \hat{\zeta} | \psi_0^{(1)} \rangle\end{aligned}$$

où $\hat{\zeta} = \zeta - \langle \psi_0^{(0)} | \zeta | \psi_0^{(0)} \rangle$, et en plus nous avons tenu compte du fait qu'il y a deux électrons équivalents par liaison. Ces expressions donnent une formulation succincte des expressions habituelles des polarisabilités obtenues par la méthode conventionnelle des perturbations en termes des sommations sur tous les états du système non perturbé. Avec cette méthode, on a (voir aussi App. C, C-11a)

$$\psi_0^{(1)} = \sum_i' \frac{|i\rangle \langle i | H' | 0 \rangle}{E_i^{(0)} - E_0^{(0)}} \quad (II.35)$$

et pour les polarisabilités on obtient

$$\alpha_{\parallel} = 4e^2 \sum_i' \frac{\langle 0 | \zeta | i \rangle \langle i | \zeta | 0 \rangle}{E_i - E_0} \quad (II.36a)$$

$$\alpha_{\perp} = 4e^2 \sum_i' \frac{\langle 0 | \xi | i \rangle \langle i | \xi | 0 \rangle}{E_i - E_0} \quad (II.36b)$$

$$\beta_{\parallel} = 6e^3 \sum_{i,j}'' \frac{\langle 0 | \hat{\zeta} | i \rangle \langle i | \hat{\zeta} | j \rangle \langle j | \hat{\zeta} | 0 \rangle}{(E_i - E_0)(E_j - E_0)} \quad (II.37a)$$

$$\beta_{\perp} = 2e^3 \sum_{i,j}'' \frac{2\langle 0 | \xi | i \rangle \langle i | \xi | j \rangle \langle j | \hat{\zeta} | 0 \rangle + \langle 0 | \xi | i \rangle \langle i | \hat{\zeta} | j \rangle \langle j | \xi | 0 \rangle}{(E_i - E_0)(E_j - E_0)} \quad (II.37b)$$

Cette formulation suppose que le problème des valeurs propres :

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i$$

est résolue. C'est rarement le cas et même dans le cas échéant les sommations

à effectuer sont un obstacle insurmontable pour le calcul des expressions (II.36a,b) & (II.37a,b). Pour ces raisons, la méthode variationnelle de traiter les perturbations formulées par SCHWARTZ(1959) et appliquée par KARPLUS et KOLKER(1963) et par O'HARE & HURST(1967) au calcul des polarisabilités du premier & second ordre respectivement des molécules diatomiques, paraît la seule indiquée. Cette méthode, dont un des points de départ était la méthode proposée par DALGARNO & LEWIS (1956) est décrite en détail dans l'appendice D. Dans le cas exact, elle est équivalente à la solution de l'équation de DALGARNO & LEWIS. Le point essentiel est qu'elle permet de calculer simultanément α et β avec la seule connaissance de $\psi^{(0)}$ ou plutôt de la distribution de la densité électronique à l'état fondamental du système. Puisque nous ne connaissons pas les $\psi^{(0)}$ exacts de la liaison, nous devons formuler la méthode pour les orbitales moléculaires $\psi^{(0)}$ du type (II.11) et utiliser la méthode de Ritz-Rayleigh pour traiter le calcul variationnel de $\psi^{(1)}$. Nous posons alors $\psi^{(1)} = F\psi^{(0)}$. Puisque l'orientation du champ électrique est quelconque, & peuvent varier indépendamment l'une de l'autre; par conséquent, on peut considérer les deux termes $H'_{\parallel} = -e\xi$ et $H'_{\perp} = -e\xi$ de $H' = H'_{\parallel} + H'_{\perp}$ comme indépendants et utiliser la théorie variationnelle des perturbations doubles et on écrit $F = F_{\parallel} + F_{\perp}$. On doit alors choisir deux fonctions à varier indépendamment, $F_{\parallel}$ & $F_{\perp}$ respectivement.

On forme aussi les fonctionnelles

$$\mathcal{J}(F_i) = \langle \{ F_i (H'_{\perp} - \langle H'_{\perp} \rangle) + (H'_{\parallel} - \langle H'_{\parallel} \rangle) F_i - \frac{1}{2} [F_i, [F_i, H_0]] \} \rangle$$

où $i = \parallel$ et $\perp$, et les valeurs moyennes non spécifiées, $\langle A \rangle$, réfèrent à partir de maintenant à des valeurs moyennes de l'opérateur A prises à l'état fondamental $\psi^{(0)}$. Les $F_{\parallel}$ & $F_{\perp}$ appartiennent à deux classes de fonctions polynomiales entières $\{F_{\parallel}(\ell)\}$ & $\{F_{\perp}(m)\}$ respectivement où ℓ et m sont les nombres de paramètres à déterminer. Les membres de ces classes doivent avoir la même symétrie que $H_{\parallel}$ & $H_{\perp}$ respectivement. Dans nos calculs afin de tester la convergence de la méthode, nous avons choisi successivement quatre couples de fonctions $\{F_{\parallel}, F_{\perp}\}$ à varier avec (1,1) -, (3,2)-, (4,4)- & (5,6)- paramètres. Elles étaient les suivantes :

à {1,1}- paramètres : $F(1) = \lambda_1 H'_1$

$$F(1) = \mu_1 H'_1$$

à {3,2}- paramètres $F(3) = H'_1 (\lambda_1 + \lambda_2 r_A + \lambda_3 r_B)$

$$F(2) = H'_1 (\mu_1 + \mu_2 \zeta)$$

à {4,4}- paramètres $F(4) = H'_1 (\lambda_1 + \lambda_2 r_A + \lambda_3 r_B + \lambda_4 \zeta)$

$$F(4) = H'_1 (\mu_1 + \mu_2 r_A + \mu_3 r_B + \mu_4 \zeta)$$

à {5,6}- paramètres $F(5) = H'_1 (\lambda_1 + \lambda_2 r_A + \lambda_3 r_B + \lambda_4 \zeta + \lambda_5 \zeta^2)$

$$F(6) = H'_1 (\mu_1 + \mu_2 r_A + \mu_3 r_B + \mu_4 \zeta + \mu_5 \zeta^2 + \mu_6 \zeta^3)$$

Les r_A et r_B sont les distances de l'électron du noyau III & V respectivement.

Ces expressions peuvent être mises en forme matricielle

$$F_{\parallel} = \tilde{\lambda} f_{\parallel}$$

$$F_{\perp} = \tilde{\mu} f_{\perp}$$

où $\tilde{\lambda}$ & $f_{\parallel}$ sont les matrices à $l \times 1$ colonnes, $\{\lambda_i\}$ et $\{f'_{\parallel i}\} = \{H'_1, H'_1 r_A, H'_1 r_B \dots\}$

respectivement et $\tilde{\mu}$ et $f_{\perp}$ sont les matrices à $m \times 1$ colonnes, $\{\mu_i\}$ et $\{f'_{\perp i}\} =$

$\{H'_1, H'_1 \zeta, H'_1 r_A \dots\}$ respectivement. Ce choix des fonctions F à varier satisfait

les conditions aux limites, à savoir que $F_i \psi_0^{(0)}$ doit s'annuler à l'infini;

elle est la classe la plus simple pour les calculs numériques.

Les paramètres λ_i & μ_i sont déterminés par la condition que la première variation de chacune des fonctionnelles $J_1(F_1)$ et $J_2(F_2)$ doit s'annuler

$$\delta J_1 = 0 \quad \& \quad \delta J_2 = 0.$$

Ceci est équivalent à

$$\frac{\partial J_1}{\partial \lambda} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial J_2}{\partial \mu} = 0 \quad (\text{II.39a,b})$$

En utilisant dans (II.38) l'identité

$$-\frac{1}{2} \langle [F, [F, H_0]] \rangle = \langle F (H_0 - E^{(0)}) F \rangle = \frac{e^2}{2} \langle \nabla F \cdot \nabla F \rangle \quad (\text{II.40})$$

les conditions (II.39a,b) sont équivalentes aux deux systèmes d'équations linéaires

$$A_{ij} \lambda_j = a_i \quad \text{et} \quad B_{ij} \mu_j = b_i$$

respectivement où

.../

$$A_{ij} = \langle \nabla f'_i \cdot \nabla f'_j \rangle \text{ et } a_i = \frac{2}{c^2 a_0} \langle f'_i H' \rangle - \langle f'_i \rangle \langle H' \rangle$$

$$B_{ij} = \langle \nabla f''_i \cdot \nabla f''_j \rangle \text{ et } b_i = \frac{2}{e^2 a_0} \langle f''_i H' \rangle$$

Une fois les paramètres λ et μ déterminés, les polarisabilités sont calculées par les expressions :

$$\alpha_{\parallel} = \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{E}_{\parallel}^2} \langle \hat{H}' \cdot \hat{F} \rangle \quad (\text{II.41a})$$

$$\alpha_{\perp} = \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{E}_{\perp}^2} \langle \hat{H}' \cdot \hat{F} \rangle \quad (\text{II.41b})$$

$$\beta_{\parallel} = \frac{\partial^3}{\partial \mathcal{E}_{\parallel}^3} \langle \hat{F} \cdot \hat{H}' \cdot \hat{F} \rangle \quad (\text{II.42a})$$

$$\beta_{\perp} = \frac{\partial^3}{\partial \mathcal{E}_{\parallel}^2 \partial \mathcal{E}_{\perp}} \langle \hat{F} \cdot \hat{H}' \cdot \hat{F} \rangle \quad (\text{II.43b})$$

où $\hat{H}' = H' - \langle H' \rangle$ et $\hat{F} = F - \langle F \rangle$ avec $F = F_{\parallel} + F_{\perp}$ et les valeurs moyennes sont calculées par rapport à l'état fondamental.

Avec α on calcule le facteur de champ effectif f par la prescription donnée dans la section précédente, à savoir que $\chi^{(1)}$ calculée par

$$\chi^{(1)} = \frac{16}{3} \frac{f}{a} (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})$$

soit égale à $\frac{\mathcal{E}_a^{-1}}{4\pi}$, sa valeur expérimentale.

Les susceptibilités macroscopiques du second ordre $\chi^{(2)}$ et le coefficient de Miller $\delta = \chi^{(2)} / (\chi^{(1)})^3$ sont ensuite calculées par les expressions (II.30) & (II.31).

Les résultats numériques du calcul avec le couple des fonctions à (1,1)-paramètres sont donnés au tableau II-3 et ceux du calcul avec les couples de fonctions à (3,2)- & (4,4)-paramètres sont donnés au tableau II-4. Pour faciliter la comparaison, nous avons mis les valeurs expérimentales correspondantes aux deux tableaux. Les résultats du calcul avec le couple de fonctions à 5,6 - paramètres ne sont pas reproduits; ils diffèrent en fait très peu de ceux du tableau II-4. A titre d'indication de la convergence de la méthode, nous avons rassemblé dans le tableau II-5 les résultats du calcul pour GaAs avec les quatre couples de fonctions.

TABLE II-3

Comp	Calcul					Exper.	
	$h\nu_H$ (eV)	$h\nu_L$ (eV)	f	$10^7 \chi_{14}^{(2)}$ (u.s.s.)	$\frac{10^9}{(4\pi)^3} \chi_{14}^{(2)}$ (u.é.s.)	$10^7 \chi_{14}^{(2)}$ (u.é.s.)	(micron) longueur d'onde (sect. IV a)
InSb	4.8	5.2	2.35	9.8	0.30	30 ± 15 (a)	extrapolat.
InAs	5.6	6.1	1.90	6.9	0.55	20 ± 8 (b)	10.6
InP	5.9	6.8	1.60	5.3	0.80		
GaSb	5.5	5.9	2.24	1.9	0.03	(13) (c)	
GaAs	6.3	7.0	1.87	2.9	0.27	18 ± 8 (b)	10.6
GaP	6.9	7.9	1.52	2.1	0.51	5 (d)	
AlSb	5.3	5.9	1.48	1.0	0.13		
BP	9.2	10.7		0.0	0.0		

Valeurs calculées de $\chi^{(2)}$ en utilisant des fonctions à {1,1}- paramètres (Approximation d'Unsöld). La convention des axes cristallins et de liaison de la figure II-2 est utilisée.

(a) CHANG, R.K., J.DUCUING & N.BLOEMBERGEN, 1965, Phys.Rev .Lett. 15, 415

(b) PATEL, C.K. 1966, Phys. Rev.Lett. 16, 613

(c) BLOEMBERGEN, N., R. CHANG, J.DUCUING & P.LALLEMAND (1964),
Physics of Semiconductors (DUNOD Cie, PARIS) p.121

(d) NELSON, D.F. & E.M. TURNER, 1968, J.Appl.Phys. 39, 3337

TABLE II-4

Comp.	Calcul. (Variat.)					Expér.	
	(3,2)- paramètres		(4,4)- paramètres			$10^7 \times 14^{(2)}$ (u.é.s.)	(micron) longueur d'onde
	f	$\frac{10^9}{(4\pi)} \delta^3$ (u.é.s.)	f	$10^7 \times 14^{(2)}$ (u.é.s.)	$\frac{10^9}{(4\pi)} \delta^3$ (u.é.s.)		
InSb	1.95	63.	1.95	65.	2.0	$30 \pm 15^{(a)}$	extrapol.
InAs	1.41	40.	1.41	41.	3.3	$20 \pm 8^{(b)}$	10.6
InP	1.23	26.	1.20	28.	3.8	$(18)^{(c)}$	
GaSb	1.93	15.	1.93	16.	0.7	$18 \pm 8^{(b)}$	
GaAs	1.55	18.	1.50	19.	1.8	$5^{(d)}$	
GaP	1.26	13.	1.24	14.	2.8		
AlSb	1.30	6.	1.30	7.	1.0		
BP		0.0		0.0	0.0		

Valeurs calculées de $\chi^{(2)}$ en utilisant les fonctions à {3,2} et {4,4} paramètres.

Avec la convention des axes cristallins et de liaison de la figure II-2, les valeurs calculées

$d^{(2)}_{e\chi_{14}}$ & δ sont positives. Les références pour les valeurs expérimentales sont données dans le tabl. II-3

Tous les calculs ont été effectués après avoir transformé des coordonnées cartésiennes en coordonnées sphéroidales; les éléments essentiels pour effectuer cette transformation ainsi que la définition de ce système des coordonnées sont données dans l'appendice B. On peut constater immédiatement que les valeurs de $\chi^{(2)}$ & δ calculées avec les couples de fonctions à (3,2)-, (4,4)- et (5,6)- paramètres diffèrent peu entre elles. Cette différence en fait est négligeable pour les trois derniers choix, par contre elles sont bien différentes des valeurs obtenues avec le couple de fonctions à (1,1)-paramètres. Cette différence entre les différents choix disparaît quand on compare les valeurs relatives de $\chi^{(2)}$ des différents composés par rapport à un même composé, par exemple GaAs.

Afin de saisir plus directement le contenu physique du calcul, nous considérons un peu plus en détail le calcul effectué avec le couple des fonctions à (1,1)- paramètres et montrons que ceci est identique à un cas spécial de l'approximation d'UNSOLD(1927). Cette approximation a été souvent utilisée pour le calcul des polarisabilités du premier ordre et elle consiste à remplacer toutes les différences d'énergie $E_i - E_0$ en dénominateur aux expressions (II.36a) et (II.36b) par des énergies communes $\hbar\Omega$ et $\hbar\Omega$ respectivement, qui seront déterminées par un critère quelconque. En effectuant la même substitution aux expressions (II.37a) & (II.37b) et se rappelant que

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$$

on obtient les formules suivantes pour les polarisabilités :

$$\alpha_{||} = \frac{4e^2 \langle \xi^2 \rangle}{\hbar\Omega_{||}} \quad (\text{II.44a})$$

$$\alpha_{\perp} = \frac{4e^2 \langle \xi^2 \rangle}{\hbar\Omega_{\perp}} \quad (\text{II.44b})$$

$$\beta_{||} = \frac{6e^3 \langle \xi^3 \rangle}{(\hbar\Omega_{||})^2} \quad (\text{II.45a})$$

$$\beta_{\perp} = \frac{4e^3 \langle \xi^2 \xi \rangle}{\hbar\Omega_{||} \hbar\Omega_{\perp}} + \frac{2e^2 \langle \xi^2 \xi \rangle}{(\hbar\Omega_{\perp})^2} \quad (\text{II.45b})$$

...

TABL. II-5

Etude de la convergence de la méthode de calcul variationnelle.
Les valeurs de $\chi_{xyz}^{(2)}$ & δ calculées avec les fonctions d'onde de
COULSON et al (1962) du composé GaAs.

	(1,1)- par.	(3,2)- par.	(4,4)- par.	(5,6)- par.
$10^7 \chi_{xyz}^{(2)} (\text{u.e.s.})$	2.9	18.	19.	20.
$\frac{10^9}{(4\pi)^3} \delta (\text{u.é.s.})$	0.27	1.7	1.8	1.8

TABL. II-6

Valeurs de $\chi_{xyz}^{(2)}$ & δ pour GaAs calculées avec trois classes de
fonctions d'ondes différentes (voir Appendice B); la méthode
d'Unsöld est utilisée (voir texte).

Fonction d'onde	$10^7 \chi_{xyz}^{(2)}$ (u.é.s.)	$\frac{10^9}{(4\pi)^3} \delta$ (u.é.s.)
COULSON et <u>al</u> (1962)	2.9	0.27
GUBANOV(1959)	- 0.27	- 0.03
GUBANOV & PUSHKAREV(1960)	- 1.25	- 0.12

Une expression de $\hbar\Omega_{\parallel}$ & $\hbar\Omega_{\perp}$ est obtenue à l'aide de la règle de somme de Thomas-Kuhn-Reiche.

$$\frac{2m}{\hbar^2} \sum_n (E_n^{(\zeta)} - E_0^{(\zeta)}) |\langle 0 | \zeta | n \rangle|^2 = 1 \quad (\text{II.46a})$$

$$\frac{2m}{\hbar^2} \sum_n (E_n^{(\xi)} - E_0^{(\xi)}) |\langle 0 | \xi | n \rangle|^2 = 1 \quad (\text{II.46b})$$

En effet, en effectuant la même substitution qu'auparavant, on obtient :

$$\hbar\Omega_{\parallel} = \frac{e^2 a_o}{2} \frac{1}{\langle \hat{\xi}^2 \rangle} \quad (\text{II.47a})$$

$$\hbar\Omega_{\perp} = \frac{e^2 a_o}{2} \frac{1}{\langle \hat{\xi}^2 \rangle} \quad (\text{II.47b})$$

respectivement. Les polarisabilités s'écrivent alors sous la forme simple suivante

$$\alpha_{\parallel} = \frac{8 \langle \hat{\xi}^2 \rangle^2}{a_o} \quad (\text{II.48a})$$

$$\alpha_{\perp} = \frac{8 \langle \hat{\xi}^2 \rangle^2}{a_o} \quad (\text{II.48b})$$

$$\beta_{\parallel} = \frac{24 \langle \hat{\xi}^3 \rangle \langle \hat{\xi}^2 \rangle^2}{e a_o^2} \quad (\text{II.49a})$$

$$\beta_{\perp} = \frac{8 \langle \hat{\xi}^2 \rangle \langle \hat{\xi}^2 \rangle \langle \hat{\xi}^2 \rangle (2 \langle \hat{\xi}^2 \rangle + \langle \hat{\xi}^2 \rangle)}{e a_o^2} \quad (\text{II.49b})$$

qui sont identiques aux expressions que l'on obtient avec le choix de couple fonctions à (1,1)- paramètres. Des expressions similaires ont été obtenues par ROBINSON(1967) pour le cas des polarisabilités atomiques. Les résultats sont donnés au tableau II-3 où nous avons inclus également les valeurs de $\hbar\Omega_{\parallel}$ & $\hbar\Omega_{\perp}$. Ces deux énergies sont presque égales entre elles, ce qui revient à dire que les liaisons, en ce qui concerne leurs propriétés diélectriques linéaires, se comportent comme isotropes. Par contre $\langle \hat{\xi}^3 \rangle$ est toujours plus grande que $\langle \hat{\xi}^2 \rangle^2$. Si nous posons alors $\hbar\Omega_{\parallel} \approx \hbar\Omega_{\perp} = \hbar\Omega_o$, nous obtenons

$$\epsilon^{(1)} = \frac{f}{4\pi} \left(\frac{\hbar\Omega_P}{\hbar\Omega_o} \right)^2 \quad (\text{II.50})$$

soit
$$\epsilon(o) = 1 + \frac{f}{4\pi} \left(\frac{\hbar\Omega_P}{\hbar\Omega_o} \right)^2 \quad (\text{II.51})$$

...

$$\chi^{(2)} = \frac{f^3}{2\pi\sqrt{3}} \left(\frac{\hbar\Omega_p}{\hbar\Omega_0} \right)^2 \frac{\langle \hat{\xi}^3 \rangle - 3\langle \hat{\xi} \hat{\xi}^2 \rangle}{ea_0} \quad (\text{II.52})$$

où $\Omega_p = (4\pi ne^2/m)^{1/2}$ est la fréquence de plasma des électrons de valence. On constate que l'énergie $\hbar\Omega_0$ est presque égale à $\hbar\omega_0$, l'énergie définie par PHILLIPS & EHREHREICH (1963) et qui joue le rôle d'une différence d'énergie moyenne entre la bande de valence et la bande de conduction, la moyenne étant prise sur la densité d'états conjointe de la zone de Brillouin. L'expression (II.51) de $\epsilon(o)$ est aussi identique, au facteur de champ local près, à l'expression de la constante diélectrique statique d'un semiconducteur isotrope obtenu par PENN(1962) en utilisant une règle de somme, l'analogue de (II.46a,b), pour un modèle de bandes simplifié. Récemment, PHILLIPS (1968) a postulé que cette expression est la même pour tous les semiconducteurs homopolaires & heteropolaires. Nous donnerons un exposé plus détaillé de cette expression dans le chapitre III où elle sera utilisée comme point de départ pour un calcul simplifié de $\chi^{(2)}$ mais en très bon accord avec l'expérience.

Il n'existe pas une interprétation analogue pour le calcul effectué avec les couples de fonctions à plusieurs paramètres. Toutefois les conclusions sont les mêmes, à savoir les liaisons se comportent comme isotropes en ce qui concerne leur réponse linéaire: ($\alpha_{||} \approx \alpha_{\perp}$) par contre en ce qui concerne leur réponse quadratique, $\beta_{||}$ est le coefficient dominant ($\beta_{||} \gg \beta_{\perp}$) montrant que dans le régime nonlinéaire les liaisons se comportent comme unidimensionnelles.

Nous avons effectué un calcul en utilisant les fonctions d'ondes $\psi^{(o)}$ de GUBANOV(1959) et GUBANOV-PUSHKAREV(1960) dont les expressions sont données dans l'appendice B. L'accord avec l'expérience n'est pas satisfaisant. Une amélioration des résultats aurait pu être obtenue en reconsidérant le choix de certains paramètres qui déterminent le comportement de ces fonctions d'ondes. Le calcul a donné en particulier que les valeurs des polarisabilités transversales calculées avec les fonctions de GUBANOV étaient d'un facteur 2 plus grandes que celles des polarisabilités longitudinales (Appendice B). Ces dernières

étaient en bon accord avec celles obtenues avec les fonctions de COULSON et al. Cette différence entre polarisabilités longitudinales et transversales est beaucoup moins prononcée pour les valeurs obtenues avec les fonctions d'onde de GUBANOV et PUSHKAREV; ceci montre que les facteurs en r_A et r_B devant les exponentiels de ces fonctions jouent un rôle important. A titre de comparaison, nous donnons dans le tableau II-6 les résultats avec l'approximation d'Unsold pour GaAs pour les trois classes de fonctions d'ondes. Pour χ^2 dans certains composés le calcul avec les fonctions de GUBANOV et GUBANOV-PUSHKAREV a donné des valeurs négatives (voir tab.B-2). Le calcul de $\chi^{(2)}$ avec les orbitales de COULSON et al. a donné par contre des valeurs positives pour tous les composés avec la convention d'axes indiquée dans la figure II-2. En fait cette quantité à priori peut avoir des valeurs aussi bien négatives que positives et le signe est une quantité observable expérimentalement. Pour les composés III-V existe maintenant une détermination absolue du signe de $\chi^{(2)}$. Avec la convention des axes de GATOS & LAVINE(1960) qui est la même que celle de la figure II-2 les valeurs expérimentales de $\chi^{(2)}$ sont positives.

D'une manière générale β paraît être beaucoup plus sensible que α au choix des fonctions d'ondes de l'état fondamental non perturbé.

La convergence de la méthode variationnelle bien que non complètement conclusive de nos calculs paraît satisfaisante. Elle est plus satisfaisante pour α que pour β . Il est à souligner que le principe variationnel porte directement sur α et les F sont optimisées pour le calcul de α et ces mêmes F sont ensuite utilisées pour le calcul de β . A notre connaissance, il n'existe aucun principe variationnel portant directement sur β .

D. DISCUSSION

Comparaison avec les résultats expérimentaux

Nos résultats doivent être comparés avec les données expérimentales obtenues quand les fréquences du fondamental et de l'harmonique se trouvent dans le domaine de transparence du cristal, entre les résonances du réseau et le seuil des transitions électroniques. C'est le cas des mesures de PATEL(1966)

à 10.6 μ pour GaAs et InAs et de WYNNE et BLOEMBERGEN (1969) pour GaAs, GaSb, InAs et GaP. Comme c'est à voir au tableau II-4, l'accord est bon. La coïncidence des valeurs, calculées et mesurées, pour GaAs doit être considérée comme accident plutôt que comme une indication de l'exactitude de la méthode du calcul. Pour les autres composés, il n'existe pas de données expérimentales dans le domaine de fréquences considéré. CHANG et al (1965) ont étudié la dispersion de $\chi_{xyz}^{(2)}$ de InSb dans le domaine de fréquences entre 1eV et 2eV. Une estimation grossière de cette quantité peut être obtenue par extrapolation aux basses fréquences, l'incertitude étant de l'ordre de 50 % ou plus alors que pour les données précédentes, l'incertitude expérimentale donnée par les auteurs est de l'ordre de 25 %. Dans le cas d'InSb aussi, l'accord entre valeur calculée et valeur mesurée est satisfaisant. Pour GaSb aussi l'accord paraît satisfaisant bien qu'il faut noter que la valeur expérimentale donnée par CHANG, BLOEMBERGEN, DUCUING à LALLEMAND (1964) est incertaine à cause du manque de connaissance des constantes diélectriques linéaires de ce composé. Pour GaP, par contre, les données expérimentales de MILLER(1964) à 1.06 indiquent une valeur de $\chi_{xyz}^{(2)}$ bien inférieure à la valeur calculée. Ceci a été confirmé récemment par la détermination indirecte de $\chi_{xyz}^{(2)}$ pour ce composé par NELSON et TURNER(1968). Ces auteurs ont calculé le coefficient électrooptique de GaP. La connaissance de ce coefficient combinée avec l'étude de la dispersion de $\chi_{xyz}^{(2)}$ près de la résonance du réseau effectuée par FAUST et HENRY (1966) a permis de déterminer $\chi_{xyz}^{(2)}$ dans le domaine des fréquences qui nous intéresse. Leur valeur expérimentale est inférieure à la valeur calculée.

Le calcul permet d'obtenir simultanément le signe de $\chi_{xyz}^{(2)}$ et indique que cette quantité est positive avec la convention d'axes de GATOS-LAVINE(1960). Les valeurs de PATEL et de CHANG et al sont des valeurs absolues. L'analyse par contre de NELSON et TURNER mentionnée ci-dessus a permis de déterminer le signe de $\chi_{xyz}^{(2)}$ pour GaP. Ces auteurs ont trouvé que $\chi_{xyz}^{(2)}$ est positive, confirmant ainsi le résultat du calcul. WYNNE et BLOEMBERGEN(1969) ont récemment

effectué des mesures de signe relatif de $\chi_{xyz}^{(2)}$ pour des composés GaAs; InAs et GaP. Connaissant le signe de $\chi_{xyz}^{(2)}$ pour GaP, ils ont pu déterminer le signe de $\chi_{xyz}^{(2)}$ pour InAs et GaAs. Là aussi, les valeurs de $\chi_{xyz}^{(2)}$ sont positives, confirmant les résultats du calcul. Pour les autres composés, il n'existe pas d'études similaires.

Coefficient de Miller

Dans les tableaux II-I & II, nous avons inclus les valeurs du coefficient de Miller δ pour les huit composés étudiés. D'après la règle de Miller, ce coefficient aurait approximativement la même valeur pour tous ces composés. En fait les valeurs calculées de δ montrent une corrélation remarquable avec les valeurs du moment dipolaire électronique $p = 2e\langle z \rangle$ de la liaison calculé avec les fonctions d'onde de COULSON et al. Le signe de δ est opposé à celui de p . Les valeurs de δ avec p comme abscisse ont été portées sur la figure IV-1, et une ligne droite a été obtenue. On voit en plus que pour les sept premiers composés, le domaine de variation relative de δ est approximativement 4. Pour BP, est inférieure de deux ordres de grandeur indiquant que ce composé a un caractère covalent homopolaire. Une étude des fonctions d'onde de COULSON et al pour ce composé a montré que, bien que le centroïde de la charge électronique est légèrement déplacé du centre de la liaison, la distribution de la densité électronique est symétrique autour de ce point. Il n'y a aucune valeur expérimentale de $\chi_{xyz}^{(2)}$ ou de δ pour ce composé. Par contre, une étude de l'absorption infrarouge et de l'effet Raman sur le mode qui est actif en infrarouge a montré (BRAFMAN et al (1968) & GIELISSE et al (1967)) que l'absorption est faible et que le mode longitudinal est à peine distinct du mode transversal alors que pour les composés hétéropolaires comme GaP, l'absorption est assez intense et les deux modes, transversal et longitudinal, sont bien séparés. Ceci est une indication que BP est un composé à liaison homopolaire. Il est à remarquer que la différence d'électronégativités de Pauling des atomes constituants pour ce composé est bien inférieure à celle des autres composés (voir tabl.II-1). Une étude expérimentale et théorique des bandes de ce composé serait d'un certain intérêt. Des difficultés de croissance de cristaux de dimensions suffisantes a

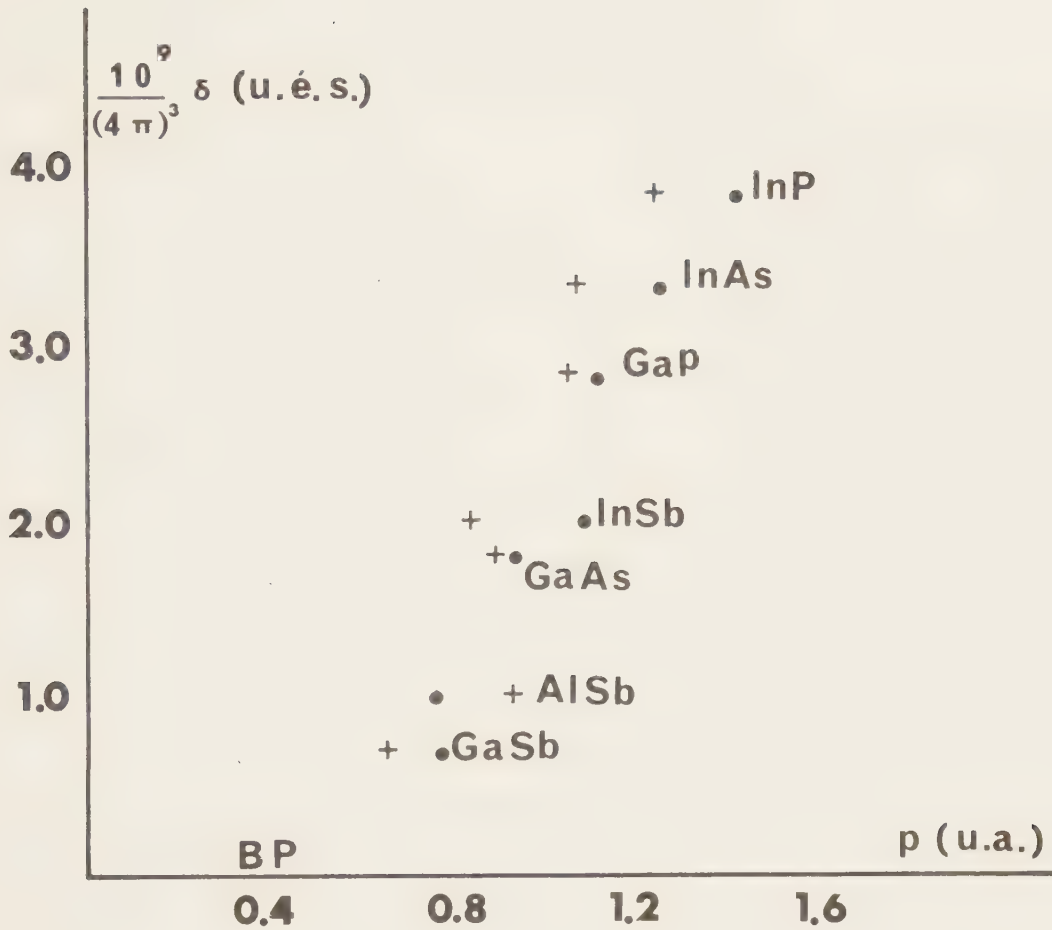


Fig. II-3

Fig. II-3

Variation du coefficient de MILLER en fonction du moment dipolaire électronique de la liaison dans les composés III-V :

(.) calculé avec les orbitales de COULSON et al (1962)

(+) calculé avec les charges de CALLEN(M.HASS & B.W. HENVIS, J.Chem.Phys.Sol.

23, 1099 (1962)

empêché jusqu'à présent une telle étude. Les études expérimentales mentionnées ci-dessus ont été effectuées sur des polycristaux ou sur la poudre.

Une étude plus simple de $\chi^{(2)}$ pour les composés ayant la structure de la blende aussi bien de la famille III-V que des familles II-VI & I-VII sera donnée dans le chapitre III.

Champ local

Dans le tableau II-4, nous avons inclus également les valeurs du facteur de champ local. Elles sont inférieures aux valeurs que ce facteur prend dans le modèle de LORENTZ $f_L = \frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \approx 5$, mais elles restent néanmoins supérieures à l'unité. Comme nous l'avons déjà souligné dans la section B de ce chapitre, f n'est qu'une estimation globale des interactions mutuelles induites entre liaisons par la présence du champ électrique extérieur. Dans l'état actuel de connaissance de ces corrections, tout modèle de calcul ne permet de donner qu'une estimation partielle de cet important facteur. Dans le formalisme de bandes, on suppose en général que f est égal à l'unité dans ces composés (PHILLIP & EHRENREICH (1963)). Par contre, pour l'absorption infrarouge, en introduisant la charge effective de SZIGETI pour ces composés, cela revient à prendre $f = \frac{\epsilon_\infty + 2}{3}$ c'est-à-dire le facteur de LORENTZ. Dans le formalisme des bandes ADLER (1962) & WISER (1963) ont proposé un schéma permettant d'inclure rigoureusement ces corrections mais l'application numérique de leur méthode est d'une complexité insurmontable. ADLER (1962) a montré de plus que cette méthode est équivalente, dans le formalisme des distributions électroniques localisées dans les cellules, à celles d'un développement multipolaire de l'interaction de Coulomb entre cellules, et revient à considérer l'influence du degré de localisation de la distribution dans une cellule. QUERTIN & STERN (1964) ont calculé pour un modèle classique la réduction du facteur de champ local de sa valeur de Lorentz en fonction du degré de localisation de la distribution électronique à l'intérieur de sa cellule. Une mesure de celle-ci est le recouvrement entre distributions. Ils considèrent des distributions

sphériques gaussiennes et calculent la réduction de valeur de f pour différentes valeurs de l'étendue des gaussiennes. Leur modèle ne peut pas être directement appliqué au cas actuel puisque la délocalisation des distributions ou plutôt leur recouvrement a été en partie incorporé dans la construction des fonctions d'onde des liaisons; de plus, les distributions des liaisons ne sont pas sphériques ni gaussiennes. Toutefois, on peut considérer les quatre sp^3 orbitales atomiques émanant d'un atome comme formant un ensemble sphérique. Le recouvrement entre telles distributions voisines est S , égal au recouvrement des orbitales atomiques qui interviennent dans la formation des orbitales moléculaires (II.11). Dans le modèle de COULSON & al (1962) S est de l'ordre de 0.5. Le tableau 2 de l'article de QUERTIN & STERN (1964) donne $\gamma' = 0.2$ où γ' est défini par $L = \frac{4\pi}{3}\gamma'$ alors que nos valeurs correspondent à $\gamma' = 0.15$. Nous insisterons plus sur la question du champ effectif. Comme nous l'avons déjà signalé, cette factorisation artificielle de la polarisabilité macroscopique en facteur de champ local et polarisabilité microscopique est une conséquence de la description de la distribution électronique en termes de liaison S .

E. CONCLUSION

Dans le présent chapitre, nous avons présenté un calcul de $\chi^{(2)}$ pour les composés semiconducteurs cubiques III-V dans le domaine de fréquences en-dessous du seuil des transitions électroniques. Nous avons montré en particulier que :

- a) cette quantité peut être calculée rigoureusement à partir de la seule connaissance de la distribution électronique de valence de ces composés.
- b) le modèle moléculaire de ces composés peut être utilisé avec profit et que les corrections du champ local peuvent être incluses dans ce modèle. En particulier, l'expression de la constante diélectrique de PENN(1962) est reproduite.
- c) les susceptibilités peuvent être exprimées à l'aide des polarisabilités correspondantes des liaisons et que celles-ci se comportent comme unidimensionnelles en ce qui concerne les propriétés nonlinéaires du second ordre.

d) la constante de Miller est étroitement liée à la polarité des liaisons.

REFERENCES

1. ADLER, S.L., 1962, Phys. Rev. 126, 413
2. BLOEMBERGEN, N., R. CHANG, J.DUCUING & P. LALLEMAND (1964), Physics of Semiconductors (DUNOD Cie, Paris) p.121
3. BRAFMAN, O., G. LENGYEL, S.S. MITRA, P.J.GIELISSE, J.N. PLENDL & L.C. MASUR, 1968, Sol. St.Comm. 6, 52
4. BRUST, D., 1964, Phys. Rev. 134, A1337
5. BUTCHER, P.N. & T.B.Mc LEAN, 1963, Proc.Phys.Soc.(London), 81, 219
6. CHANG, R.K., J.DUCUING & N.BLOEMBERGEN, 1965, Phys.Rev.Lett. 15, 415
7. COULSON, C., L.REDEI & D.STOCKER, 1962, Proc.Roy. Soc.(London), A270,357,1959
8. DALGARNO, A. & J.LEWIS, 1956, Proc.Roy.Soc.(London), A233, 70
9. DARWIN, G., 1934, Proc. Roy.Soc.(London),A146, 17
- 9 bis. EHREREICH, H. & M.H.COHEN, 1959, Phys.Rev. 115, 786
10. FLYTZANIS, C. & J.DUCUING (1968), Phys.Lett.26A, 315
11. FLYTZANIS, C. & J.DUCUING (1969), Phys.Rev.178, 1218
12. GATOS, H.C. & M.C.LAVINE, 1960, J.Electrochem.Soc. 107, 427
13. GIELISSE, P.J., S.S.MITRA, J.N.PLENDL, R.D. GRIFFIS, L.C.MASUR, R. MARSHALL & E.A. PASCO, 1967, Phys.Rev. 155, 1039
14. GUBANOV, I., 1959, Fiz.Trerd.Tela I 203 (Sov.Phys.-Solid State, 1, 182) 1959
15. GUBANOV, I. & O. PUSHKAREV, 1960, Fiz.Trerd.Tela, 2, 1776 (Sov.Phys.-Solid State, 1961, 2, 160)
16. KARPLUS, M. & J. KOLKER, 1963, J.Chem.Phys.38, 1263; 39, 2011
17. LEMAN, G. & J.FRIEDEL (1962) J.Appl.Phys.33 S, 281
18. MILLER, R.C., 1964, Appl.Phys.Lett. 5, 17
19. NELSON, D.F. & E.M. TURNER, 1968, J.Appl.Phys. 39, 3337
20. NOZIERES, P. & D.PINES, 1958, 109, 741, 762, 1062
21. O'HARE, J.M. & R.P. HURST, 1967, J.Chem.Phys.46, 2356
22. PATEL, C.K., 1966, Phys.Rev.Lett. 16, 613
23. PAULING, L., 1945, Nature of the Chemical Bond and the Structure of

24. PENN, D., 1962, Phys.Rev. 128, 2093
25. PHILLIPS, J.C., 1968, Phys. Rev. 168, 905
26. PHILIP, H.R. & H.EHRENREICH, 1963, Phys.Rev. 129, 1550
27. QUERTIN, R. & F. STERN, 196, Phys.Rev. 134, A427
28. ROBINSON, F.N.H., 1967, Bell Syst.Techn. Journal, 46, 913
29. SCHMID, L.A., 1953, Phys. Rev. 92, 1373
30. SCHWARTZ, C., 1959, Ann.Phys.(New York), 6, 156
31. UNSOLD, A., 1927, Ann.Phys.(Leipzig) 43, 388
32. WISER, N., 1963, Phys.Rev., 129, 62
33. WYNNE, J. & N. BLOEMBERGEN, 1969, Phys. Rev. 188, 1211
34. ZIMAN, J.M., 1965, Principles of the Theory of Solids, 1st ed.(Cambridge University Press) p.

CHAPITRE III

SUSCEPTIBILITE DU SECOND ORDRE; TERME ELECTRONIQUE DANS LES CRISTAUX
COVALENTS. MODELE DE LIAISON EFFECTIVE

Dans le chapitre II, nous avons présenté un calcul de $\chi^{(2)}$ dans le domaine de transparence optique pour une classe cristalline bien précise, à savoir celle de la blende. Ce modèle de calcul peut être étendu à d'autres classes, la seule connaissance requise en premier lieu étant celle de la fonction d'onde des électrons de valence en leur état fondamental ou plus précisément celle de la distribution de la densité électronique de valence dans une maille du cristal. Le champ local agissant sur les électrons de valence d'une maille est, après la densité électronique, le second facteur qui détermine $\chi^{(2)}$. A une première approximation, on peut se contenter de l'introduire d'une manière approchée comme dans le chapitre précédent.

L'accumulation des valeurs expérimentales de $\chi^{(2)}$ pour plusieurs cristaux et la recherche de nouveaux matériaux avec des propriétés non-linéaires prescrites nécessite dans une première étape une étude du comportement de $\chi^{(2)}$ moins élaborée que celle effectuée dans le chapitre II et en termes d'un nombre réduit de paramètres microscopiques, directement liés aux caractéristiques structurales du cristal. C'est ce que nous nous efforçons de faire dans ce chapitre. Comme dans la quasi-totalité de cristaux ayant des non-linéarités appréciables les électrons forment des liaisons, nous limiterons notre étude au cas des cristaux au caractère covalent. A une première approximation, le calcul des susceptibilités se ramène à celui des polarisabilités de liaison. Comme nous venons de le voir (II.41 & II.42 ou II.48 & II.49), le calcul de ces quantités se réduit à celui de quelques éléments de matrice: les moments de la distribution électronique de la liaison. Ceux-ci ne sont pas sensibles à tous les détails de cette dernière mais seulement à certains paramètres qui interviennent dans la description des liaisons en général. Pour cette raison, nous allons abandonner la description orbitale des liaisons et nous allons introduire la notion de la liaison effective

la constante de Miller, pour tous les composés diatomiques semiconducteurs.

L'application de ce modèle à d'autres cristaux est discutée succinctement.

A. ELEMENTS D'UNE METHODE DE CALCUL DE SUSCEPTIBILITES

Les susceptibilités du second ordre $\chi^{(2)}(0,0)$ ainsi que les susceptibilités linéaires $\chi^{(1)}(0)$ dans le domaine de transparence optique des cristaux diélectriques ioniques ou covalents, peuvent être exprimées en termes respectivement des polarisabilités du second ordre et linéaires des unités polarisables du cristal. En effet, dans ces cristaux, les états de Bloch occupés soit par des électrons provenant des couches profondes des atomes constituants soit par les électrons de valence, forment des bandes remplies dont les fonctions d'ondes sont des déterminants formés à partir des fonctions de Bloch. Pour une bande remplie un tel déterminant des états de Bloch peut être toujours réécrit par une transformation unitaire comme un déterminant des orbitales localisées (WANNIER (1959) p.158). De plus, comme les susceptibilités font intervenir des opérateurs à un électron seulement, on peut remplacer effectivement un tel déterminant par le produit de Hartree de ces orbitales localisées. On peut alors considérer l'électron occupant une telle orbitale, localisée dans une certaine région du cristal, comme attaché à cette région qu'on va appeler unité polarisable. Chacune de ces unités comporte ainsi un certain nombre de classes d'électrons : celles d'électrons des couches profondes des atomes et celle d'électrons de valence. Les propriétés diélectriques de chacune de ces unités sont décrites à l'aide des Polarizabilités $\alpha, \beta, \dots$. Dans une première approximation, on peut négliger le recouvrement entre orbitales des différentes unités ou des différentes classes d'une même unité et supposer l'additivité des polarisabilités dans le cristal. Par l'introduction du champ local, on peut tenir compte des déviations de ces hypothèses ainsi que les interactions mutuelles à plus longue portée induites par les champs extérieurs.

Le calcul de $\chi^{(1)}$ & $\chi^{(2)}$ étant réduit ainsi à celui de α et β d'une unité polarisable, considérons une telle unité isolée de son environnement et supposons

définie par les moments de sa distribution électronique dont l'interprétation en termes de quelques paramètres microscopiques nous fournira ensuite des indications sur le comportement de $\chi^{(2)}$ & $\chi^{(1)}$, en général.

Le succès qualitatif de la règle empirique de MILLER (1964) qui permet de prédire approximativement la grandeur de $\chi^{(2)}$ à partir de celle de $\chi^{(1)}$ nous conduit à supposer que les mêmes paramètres qui déterminent $\chi^{(1)}$ déterminent aussi $\chi^{(2)}$ et par conséquent le calcul de $\chi^{(2)}$ doit être mené parallèlement à celui de $\chi^{(1)}$.

La transition de la description orbitale à la description effective d'une liaison sera faite à l'aide du modèle des potentiels à fonctions δ d'une liaison (FROST(1954)). Pour le calcul des polarisabilités linéaires α ce modèle s'est avéré fort utile (LIPPINCOTT & STUTMAN (1963)). Ce modèle d'ailleurs a été utilisé pour prédire des énergies vibrationnelles pour un grand nombre de molécules diatomiques et polyatomiques et pour obtenir l'expression de leur potentiel intermoléculaire (LIPPINCOTT & DAYHOFF (1960)). Il a été utilisé également pour étudier le comportement des bandes dans un cristal (SAXON & TURNER (1948), SERAPHIN (1954)). Puisque ce modèle donne de bonnes prédictions pour ces cas, nous examinons son utilité pour le calcul des polarisabilités du second ordre β également (DUCUING & FLYTZANIS (1970)). Le calcul des perturbations étant d'ailleurs exactement soluble dans ce cas, nous obtenons l'expression exacte de cette quantité pour ce modèle simple mais assez universel pour nous permettre de tirer des conclusions valables pour des liaisons réelles et pour une grande classe de molécules et cristaux covalents.

Ce modèle conduit naturellement à un modèle d'une liaison effective à charges ponctuelles qui explique le comportement de la constante de Miller en fonction du moment dipolaire électronique de la liaison obtenu dans le chapitre II (voir aussi DUCUING & FLYTZANIS (1968)); en combinaison avec la récente description diélectrique de la distribution électronique dans les cristaux covalents de PHILLIPS (1968), il permet de rendre compte du comportement de $\chi^{(2)}$ & δ ,

qu'elle est décrite par un hamiltonien effectif H_0 . Chaque classe d'électrons équivalents de l'unité polarisable donne une contribution du type (II.36) & (II.37) respectivement à α & β où E_n & $|n\rangle$ sont maintenant les énergies et états propres du hamiltonien H_0 . Ces contributions ne sont pas toutes du même ordre de grandeur. En effet appliquons l'approximation d'Unsöld à ces expressions et à la règle de somme de forces d'oscillateurs, on obtient

$$\alpha_{\zeta\zeta} = n_i \frac{2e^2 \langle \hat{\zeta}^2 \rangle}{U} \quad (\text{III.01})$$

$$\beta_{\zeta\zeta\zeta} = n_i \frac{3e^3 \langle \hat{\zeta}^3 \rangle}{U^2} \quad (\text{III.02})$$

avec

$$U = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\langle \hat{\zeta}^2 \rangle} \quad (\text{III.03})$$

et

$$\hat{\zeta} = \zeta - \langle \zeta \rangle$$

Pour fixer les idées, nous n'avons considéré que les composantes le long de l'axe ζ ; n_i est le nombre d'électrons d'une certaine espèce i dans une unité polarisable. Ces expressions traduisent clairement la relation entre la polarisabilité linéaire, l'attachement des électrons aux noyaux et l'extension des couches électroniques. Une bonne représentation de la distribution de ces couches peut être obtenue en termes des orbitales de Slater.

Celles-ci sont solutions de l'équation de Schrödinger

$$-\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + - \frac{e^2 Z_{nl}}{r} + \frac{e^2 a_0}{r^2} (n^*(n^*-1) - l(l+1)) - E_{nl} \right\} \psi_{nlm} = 0$$

avec

$$E_{nl} = - \frac{e^2 a_0}{2} \left(\frac{Z_{nl}}{n^* a_0} \right)^2 = \frac{e^2 a_0}{2} \zeta_{nl}^2$$

ζ_{nl} l'exposant orbital et n^* , le nombre quantique principal effectif, sont déterminés par les règles habituelles établies empiriquement à partir de la détermination de la distribution électronique par rayons X. Un calcul rapide montre que

$$\langle \zeta^2 \rangle \sim \langle r^2 \rangle \sim (n^* + \frac{1}{2}) (n^* + 1) \frac{1}{2 \zeta_{nl}}$$

L'exposant de Slater décroît rapidement et d'une manière monotone avec n^* croissant et en fait, il est d'un ordre de grandeur plus grand pour les électrons des couches internes que pour ceux de valence. Les expressions (III.01) & (III.02) montrent alors que la contribution des électrons des couches intérieures à la polarisabilité totale d'une unité est négligeable aussi bien dans α que dans β . De plus, cette dernière quantité s'annule pour une distribution sphérique à cause du moment impair de la distribution électronique, $\langle \hat{\zeta}^3 \rangle$. Les couches profondes étant remplies et bien écrantées de l'environnement cristallin auquel appartient l'atome, conservent presque complètement la symétrie sphérique de l'atome libre même dans un environnement très asymétrique. Par conséquent, seuls, les électrons des couches extérieures doivent être considérées dans le calcul de α & β .

Les mêmes arguments peuvent être reconduits pour montrer qu'en règle générale les cristaux covalents possèdent des valeurs de $\chi^{(2)}$ plus élevées que les cristaux ioniques, toutes choses égales par ailleurs : nombre d'électrons et atomes par maille, dimension d'une maille. De plus, la liaison ionique favorise souvent des structures cristallines compactes centrosymétriques alors que dans les cristaux covalents avec un nombre fixe de liaisons dirigées autour de chaque atome, c'est rarement le cas. Ainsi, de larges valeurs de $\chi^{(2)}$ sont associées aux unités polarisables constituées par des liaisons hétéropolaires. On peut les considérer comme indépendantes de leur environnement et dépendantes uniquement de l'état d'hybridisation des atomes qui y contribuent à leur formation. Comme celui-ci fait intervenir en général une composante prédominante du type s-p, on peut à une première approximation, supposer que les liaisons possèdent une symétrie axiale. C'est le cas des liaisons qu'on rencontre dans les classes des cristaux les plus courantes.

Le traitement de $\chi^{(2)}$ pour les composés III-V dans le chapitre II peut alors être repris pour le cas d'un cristal covalent quelconque. Les polarisabilités α^{κ} & β^{κ} où κ désigne la liaison κ de la maille ont chacune deux composantes indépendantes $\alpha_{\xi\xi}^{\kappa}$ & $\alpha_{\zeta\zeta}^{\kappa}$ et $\beta_{\xi\xi\zeta}^{\kappa}$, $\beta_{\zeta\zeta\xi}^{\kappa}$ respectivement où (ξ, η, ζ) sont les coordonnées cartésiennes de liaison avec l'axe ζ le long de la liaison. Pour

obtenir $\chi^{(1)}$ & $\chi^{(2)}$ à partir de α et β respectivement, on doit connaître la relation entre le champ effectif $\underline{\mathcal{E}}_{\text{eff}}$ agissant sur les électrons des liaisons d'une maille et le champ macroscopique $\underline{\mathcal{E}}$. A cause de la non-uniformité de la distribution de la densité électronique de valence, $\underline{\mathcal{E}}_{\text{eff}}$ est différent de $\underline{\mathcal{E}}$ et varie rapidement sur l'étendue d'une maille. Les électrons de valence dans les cristaux à caractère covalent étant relativement éloignés des noyaux et décrits par des orbitales localisées mais assez étendues, on peut, à une première approximation, supposer que le champ effectif est uniforme sur chaque liaison et égal à $f\underline{\mathcal{E}}$ où f est un facteur identique pour toutes les liaisons. Les susceptibilités $\chi^{(1)}$ & $\chi^{(2)}$ s'écrivent alors

$$\chi_{ij}^{(1)} = Nf\alpha_{ij} = N\tilde{\alpha}_{ij} \quad (\text{III.04})$$

$$\chi_{ijk}^{(2)} = Nf^3\beta_{ijk} = N\tilde{\beta}_{ijk} \quad (\text{III.05})$$

où $\tilde{\alpha}_{ij}$ & $\tilde{\beta}_{ijk}$ sont les polarisabilités macroscopiques et

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{3} \sum_{\mathbf{k}} \{ (\alpha_{\xi\xi}^{\mathbf{k}} + 2\alpha_{\xi\xi}^{\mathbf{k}}) \delta_{ij} + (\alpha_{\xi\xi}^{\mathbf{k}} - \alpha_{\xi\xi}^{\mathbf{k}}) (3\ell_i^{\mathbf{k}} \ell_j^{\mathbf{k}} - \delta_{ij}) \} \quad (\text{III.06})$$

$$\beta_{ijk} = \sum_{\mathbf{k}} \{ \beta_{\xi\xi\xi}^{\mathbf{k}} (\ell_i^{\mathbf{k}} \delta_{jk} + \ell_j^{\mathbf{k}} \delta_{ki} + \ell_k^{\mathbf{k}} \delta_{ij}) + (\beta_{\xi\xi\xi}^{\mathbf{k}} - 3\beta_{\xi\xi\xi}^{\mathbf{k}}) \ell_i^{\mathbf{k}} \ell_j^{\mathbf{k}} \ell_k^{\mathbf{k}} \} \quad (\text{III.07})$$

$\ell_i^{\mathbf{k}}, \ell_j^{\mathbf{k}}$ et $\ell_k^{\mathbf{k}}$ sont les cosinus directeurs des axes des coordonnées d'une liaison par rapport aux axes cristallins et la sommation s'effectue sur toutes les liaisons de la maille. Ces expressions montrent clairement que l'anisotropie spatiale des susceptibilités est due au caractère directif des liaisons et elles sont d'une certaine importance pour le problème de l'adaptation de phase lors de la génération de la seconde harmonique ou de tout autre mélange de deux fréquences dans un cristal.

Il est utile d'introduire les susceptibilités microscopiques $\chi_{\text{mic}}^{(1)}$ & $\chi_{\text{mic}}^{(2)}$ définies formellement par

$$\chi_{\text{mic}}^{(1)} = N\alpha_{\text{mic}} \quad (\text{III.08})$$

$$\chi_{\text{mic}}^{(2)} = N\beta_{\text{mic}} \quad (\text{III.09})$$

Nous introduisons également le coefficient de MILLER δ_{ijk} défini par

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \delta_{ijk} \chi_{ii}^{(1)} \chi_{jj}^{(1)} \chi_{kk}^{(1)} \quad (\text{III.10a})$$

Ce coefficient est indépendant des corrections du champ local quand celles-ci sont introduites à l'aide du facteur f . Ceci se traduit aussi par la relation

$$\chi_{ijk}^{(2) \text{ mic}} = \delta_{ijk} \chi_{ii}^{(1) \text{ mic}} \chi_{jj}^{(1) \text{ mic}} \chi_{kk}^{(1) \text{ mic}} \quad (\text{III.10b})$$

Dans cette approximation concernant le champ local, δ_{ijk} apparaît alors comme une vraie quantité microscopique.

Pour le calcul des $\chi^{(2)}$ d'un cristal quelconque, on peut alors suivre le plan de calcul ci-dessous

A.- Calculer les susceptibilités microscopiques $\chi_{\text{mic}}^{(1)}$ & $\chi_{\text{mic}}^{(2)}$ par un modèle microscopique de la distribution électronique de valence du cristal.

B.- Calculer le coefficient de MILLER par

$$\delta_{ijk} = \chi_{ijk}^{(2) \text{ mic}} / \chi_{ii}^{(1) \text{ mic}} \chi_{jj}^{(1) \text{ mic}} \chi_{kk}^{(1) \text{ mic}}$$

C.- Calculer $\chi^{(2)}$ à partir de (III.10a).

Ce plan de calcul est effectivement équivalent à celui utilisé dans le chapitre II où un facteur de champ local f a été introduit explicitement et déterminé par une approche semi-empirique.

Le calcul de $\chi^{(2)}$ se trouve ainsi réduit à celui des polarisabilités α & β . Une fois la distribution de la densité électronique connue, ces quantités peuvent être exprimées par la méthode variationnelle en termes des valeurs moyennes de quelques opérateurs qui sont des généralisations des moments de la distribution électronique tels qu'ils interviennent dans l'approximation d'Unsöld (comparer II.41 & II.42 à II.48 & II.49 respectivement). Ces quantités étant des grandeurs intégrées sur toute l'étendue de la liaison vont plutôt dépendre des certains paramètres qui déterminent globalement l'étendue et l'assymétrie de la distribution électronique d'une liaison que des variations à très courte distance de cette dernière. La notion de la liaison et les paramètres qui déterminent globalement l'étendue et l'assymétrie de la distribution électronique ont d'ailleurs un caractère bien plus

universel que ne laisse entendre la description orbitale de liaison utilisée dans le chapitre II. Ceci est vrai également pour les moments de la distribution électronique. Dans la section suivante nous nous proposons alors d'étudier le comportement de ces moments pour un modèle de liaison simple et exact et d'obtenir leurs expressions en termes des paramètres du modèle. Nous ferons ensuite l'hypothèse de travail que pour toute liaison nous pouvons définir des paramètres de manière que les moments de la liaison puissent être toujours mis sous cette forme.

B. MODELES EFFECTIFS DE LIAISON. POLARISABILITES

Le calcul détaillé de $\chi^{(2)}$ pour les composés III-V ayant la structure de la blende où une seule liaison est effective nous a conduits aux conclusions suivantes :

- trois facteurs influencent d'une manière déterminante les valeurs de β d'une cellule unité :
 - 1'extension spatiale de la distribution électronique,
 - 1'asymétrie de la distribution électronique
 - la géométrie de la cellule
- en ce qui concerne les propriétés non-linéaires du second ordre, les électrons des liaisons se comportent comme s'ils avaient un seul degré de liberté de mouvement, le long de l'axe de la liaison, soit en général $\beta_{\zeta\zeta\zeta} > \beta_{\xi\xi\xi}$ alors qu'en ce qui concerne les propriétés linéaires, les liaisons se comportent comme isotropes, soit $\alpha_{\zeta\zeta} \approx \alpha_{\xi\xi}$.
- l'approximation d'Unsöld, bien qu'elle donne des valeurs de α et β bien inférieures aux valeurs expérimentales et aux valeurs obtenues par la méthode variationnelle, prédit correctement le comportement de $\chi^{(1)}$ et $\chi^{(2)}$; ceci est en particulier vrai pour la grandeur et le signe relatifs de ces quantités.

1) Modèle des potentiels à fonction $\delta(x)$

a) Description

Le modèle le plus simple qui permet d'incorporer d'une manière quantitative les deux premières conclusions est celui d'une liaison représentée par deux

potentiels des fonctions $\delta(x)$ à ses extrémités. Ce modèle consiste d'une équation de Schrödinger unidimensionnelle qui régit le mouvement d'un électron avec un seul degré de liberté le long de l'axe de la liaison.

$$H_o \psi = E \psi$$

avec

$$H_o = - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\zeta^2} + U_o(\zeta)$$

et

$$U(\zeta) = -g_a \delta(\zeta - \frac{1}{2}R) - g_b \delta(\zeta + \frac{1}{2}R)$$

ζ est la coordonnée du mouvement le long de l'axe internucléaire, $R = 2d$ est l'espacement des fonctions $\delta(x)$, g_a et g_b sont les intensités des fonctions $\delta(x)$ pour le noyau a et b respectivement et $\delta(x)$ est une fonction de Dirac avec les propriétés classiques

$$\delta(x) = 0 \text{ pour } x \neq 0$$

$$\delta(x) = \text{pour } x = 0$$

de manière que

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x) = 1 \quad (III.13)$$

La solution de l'équation de Schrödinger $(H_o - E^{(o)})\psi^{(o)} = 0$ a été donnée par FROST (1954). L'état fondamental est de la forme

$$\psi^{(o)} = N (\psi_a + \lambda \psi_b) \quad (III.14)$$

où

$$\psi_{a,b} = e^{-c|\zeta \pm d|} \text{ et } E^{(o)} = -\frac{c^2}{2} \quad (III.15)$$

soit explicitement

$$\alpha < \zeta < -d, \text{ région I; } \psi_I^{(o)} = N e^{c\zeta} (e^{cd} + \lambda e^{-cd}) \quad (III.16)$$

$$-d < \zeta < d, \text{ région II; } \psi_{II}^{(o)} = N e^{-cd} (e^{-c\zeta} + \lambda e^{c\zeta})$$

$$d < \zeta < \alpha, \text{ région III; } \psi_{III}^{(o)} = N e^{-c\zeta} (e^{-cd} + \lambda e^{cd})$$

N est la constante de normalisation et l'axe de ζ est dirigé du noyau a au noyau b; λ et c sont obtenus par la condition de continuité de $\psi^{(o)}(\zeta)$ aux points A & B où les potentiels $\delta(\zeta)$ sont situés; ces conditions sont (FROST (1954)) :

$$\frac{1}{g_a} \left(\frac{\Delta \left(\frac{d\psi^{(0)}}{d\zeta} \right)}{\psi^{(0)}} \right)_{\zeta=-d} = - \frac{2m}{\hbar^2} \quad (\text{III.17a})$$

$$\frac{1}{g_b} \left(\frac{\Delta \left(\frac{d\psi^{(0)}}{d\zeta} \right)}{\psi^{(0)}} \right)_{\zeta=d} = - \frac{2m}{\hbar^2} \quad (\text{III.17b})$$

$\Delta(f(\zeta))_{\zeta=\zeta_0}$ signifie le saut de la fonction $f(\zeta)$ au point ζ_0 . Avec l'expression de ψ donnée en (III.16) ces conditions deviennent

$$\left(1 - \frac{c}{g_a}\right) + \lambda e^{-cR} = 0 \quad (\text{III.18a})$$

$$\lambda \left(1 - \frac{c}{g_b}\right) + e^{-cR} = 0 \quad (\text{III.18b})$$

Nous éliminons λ de ces équations et nous obtenons une équation pour c . Pour l'état fondamental, nous gardons la plus grande racine de c ; elle est

$$c = \frac{1}{2} \{ g_a + g_b + \{ (g_a + g_b)^2 - 4(1 - e^{-2cR}) g_a g_b \}^{1/2} \} \quad (\text{III.19})$$

soit, en introduisant $p = e^{-cR}$, $2g = g_a + g_b$ et $2\mu g = g_a - g_b$, ($\mu < 1$)

$$c = g(1 + (\mu^2 + p^2(1 - \mu^2))^{1/2}) \quad (\text{III.20})$$

La valeur correspondante de λ est

$$\lambda = \left(\frac{1 - \frac{c}{g_a}}{1 - \frac{c}{g_b}} \right)^{1/2} \quad (\text{III.21})$$

b) Polarisabilités; expressions exactes

En présence d'un champ électrique $\mathcal{E}$ avec une composante $\mathcal{E}_\zeta$ le long de la liaison, le potentiel de perturbation auquel est soumis l'électron est

$$H' = -q \zeta \mathcal{E}_\zeta \quad (\text{III.22})$$

où q est la charge électronique dans le modèle considéré. Les polarisabilités des différents ordres peuvent être obtenues par la théorie des perturbations. Nous utilisons plutôt la technique de l'opérateur F décrite dans l'Appendice C. Pour le calcul des polarisabilités du premier et second ordre, nous avons besoin de la fonction d'onde $\psi^{(0)} + \psi^{(1)}$ perturbée au premier ordre en $H' \cdot \psi^{(1)}$ satisfait à l'équation

$$(H_0 - E^{(0)})\psi^{(0)} + (H' - \langle \psi^{(0)}, H' \psi^{(0)} \rangle)\psi^{(0)} = 0 \quad (\text{III.23})$$

posons $\psi^{(1)} = F\psi^{(0)}$. Puisque $\psi = (1+F)\psi^{(0)}$ est une fonction d'onde, F doit être continu partout sur l'axe ζ ; il doit de plus tendre vers zéro quand $\zeta \rightarrow \pm\infty$. Nous allons montrer que $\frac{dF}{d\zeta}$ aussi est continu sur l'axe ζ . La démonstration est nécessaire uniquement pour les points A & B où sont situés les potentiels δ . Considérons le point A et intégrons l'équation (III.23) sur le domaine $\{-d+\epsilon, -d+\epsilon\}$; on a

$$0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-d-\epsilon}^{-d+\epsilon} \frac{d^2\psi^{(1)}(\zeta)}{d\zeta^2} d\zeta - g_a \int_{-d-\epsilon}^{-d+\epsilon} \delta(\zeta+d)\psi^{(1)}(\zeta)d\zeta - E^{(0)} \int_{-d-\epsilon}^{-d+\epsilon} \psi^{(1)}(\zeta)d\zeta + \int_{-d-\epsilon}^{-d+\epsilon} (H' - \langle \psi^{(0)}, H' \psi^{(0)} \rangle)\psi^{(0)}(\zeta)d\zeta$$

Faisons tendre ϵ vers zéro; la continuité de $\psi^{(0)}$ & $\psi^{(1)}$ au point A entraîne

$$0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\left(\frac{d\psi^{(1)}}{d\zeta}\right)_{\zeta=-d} - g_a \psi^{(1)}(-d)$$

Remplaçons $\frac{d\psi^{(1)}}{d\zeta}$ par $F \frac{d\psi^{(0)}}{d\zeta} + \psi^{(0)} \frac{dF}{d\zeta}$; on obtient

$$0 = -\frac{\hbar^2}{2m} F(-d) \Delta\left(\frac{d\psi^{(0)}}{d\zeta}\right)_{\zeta=-d} + \psi^{(0)}(-d) \Delta\left(\frac{dF}{d\zeta}\right)_{\zeta=-d} - g_a \psi^{(0)}(-d) F(-d)$$

soit en utilisant la condition (III.18a)

$$0 = \psi^{(0)}(-d) \Delta\left(\frac{dF}{d\zeta}\right)_{\zeta=-d}$$

qui montre que $\frac{dF}{d\zeta}$ est continue au point A. On démontre de la même manière que $\frac{dF}{d\zeta}$ est continue au point B également.

F satisfait à l'équation de Dalgarno-Lewis (voir App.C)

$$\nabla^2 F + 2\nabla F \cdot \nabla \ln \psi^{(0)} = \frac{2m}{\hbar^2} (H' - \langle \psi^{(0)}, H' \psi^{(0)} \rangle) \psi^{(0)} \quad (\text{III.24})$$

qui, pour le cas actuel, est unidimensionnelle et peut être résolue exactement.

Avec les conditions aux limites pour $(1+F)\psi^{(0)}$ et la propriété de continuité de F et $\frac{dF}{d\zeta}$ démontrée ci-dessus, on obtient pour les trois régions de l'axe ζ :

$$F_I = B + \frac{k}{2c} \left\{ c(d + \langle r \rangle) + 1 - \frac{1}{\lambda} e^{2cd} \right\} (d + \langle \zeta \rangle) - \frac{k}{2c} \left\{ (\zeta - \langle \zeta \rangle) - \frac{1}{c} \right\} (\zeta - \langle \zeta \rangle) \quad (\text{III.25})$$

$$F_{II} = B + A_{II} \frac{e^{-c\zeta} \lambda e^{c\zeta}}{e^{-c\zeta} + \lambda e^{c\zeta}} + \frac{k}{2c} \{ (\zeta - \langle \zeta \rangle) \frac{e^{-c\zeta} e^{c\zeta}}{e^{-c\zeta} + \lambda e^{c\zeta}} + \frac{1}{c} \} (\zeta - \langle \zeta \rangle)$$

$$F_{III} = B - \frac{k}{2c} \{ c(d - \langle \zeta \rangle) + 1 - \lambda e^{2cd} \} (d - \langle \zeta \rangle) + \frac{k}{2c} \{ (\zeta - \langle \zeta \rangle) + \frac{1}{c} \} (\zeta - \langle \zeta \rangle)$$

où

$$A_{II} = - \frac{k}{2c} \{ (d + \langle \zeta \rangle) \left\{ \frac{1}{\lambda} e^{2cd} + 1 + c(d + \langle \zeta \rangle) \right\} \} = - \frac{k}{2c} \{ (d - \langle \zeta \rangle) \{ \lambda e^{2cd} + 1 + c(d - \langle \zeta \rangle) \} \}$$

$k = m q \mathcal{E}_\zeta / \hbar^2$ et B est une constante déterminée par la condition d'orthogonalité

$$\langle \psi^{(0)}, \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(0)}, F\psi^{(0)} \rangle = 0$$

on obtient

$$B =$$

Les expressions de α & β , les polarisabilités longitudinales du Premier & second ordre respectivement sont ensuite obtenues par les formules :

$$\alpha_{II} = 2 \langle \psi^{(0)}, \left(\frac{\partial F}{\partial \zeta} \right)^2 \psi^{(0)} \rangle \quad (\text{III.26})$$

$$\beta = 6 \langle \psi^{(0)}, F \left(\frac{\partial F}{\partial \zeta} \right)^2 \psi^{(0)} \rangle \quad (\text{III.27})$$

Bien que le modèle de liaison unidimensionnelle avec des potentiels à fonctions $\delta(x)$ ne porte qu'une ressemblance qualitative à une description plus réaliste d'une liaison c'est intéressant à remarquer que la structure de la fonction F pour ce système donne une justification au choix des fonctions à varier effectué dans le chapitre II. Elle indique aussi quelles améliorations on doit apporter à ce choix.

La dérivation des expressions exactes et explicites des polarisabilités α & β , à partir de formules (III.26) et III.27) respectivement, est facile mais longue, les seules opérations qui interviennent étant des intégrations des exponentielles. Nous ne les reproduirons pas mais nous faisons quelques remarques sur leur calcul numérique.

Ces formules sont des expressions exactes de α et β dans le modèle considéré et comportent uniquement les intensités des potentiels, g_a et g_b , et la distance internucléaire. Pour des calculs numériques, celles-ci sont en général déterminées empiriquement à partir des données de la liaison réelle dont le modèle de fonctions δ veut être une représentation. Leur détermination, en fait, n'est pas unique. Le choix le plus simple est celui fait par LIPPINCOTT & DAYHOFF (1960) et par LIPPINCOTT et STUTMAN (1964): $R=2d$ est prise égale à la distance internucléaire de la liaison réelle et $\{g_a, g_b\}$ sont prises égales aux racines carrées de l'électronégativité réduite pour un électron de valence à l'atome a et b respectivement entre lesquels se forme la liaison réelle. L'échelle de Pauling est utilisée.

La charge élémentaire, q , de l'électron dans ce modèle, pose un problème plus délicat; elle ne peut pas être prise égale à e , la charge de l'électron réel. Son choix est lié à la définition de l'intensité des potentiels à fonction δ . D'après WEBER (1963) l'équation à trois dimensions pour l'atome d'hydrogène peut être réduite à une équation unidimensionnelle entièrement équivalente si le potentiel de Coulomb $-\frac{Ze^2}{r}$ est remplacé par un potentiel $-g\delta(x)$; tenant compte de (III.13) l'identification appropriée serait alors

$$e^2 = \frac{q}{Z} \quad (\text{III.28})$$

et la charge élémentaire de l'électron se trouve ainsi dérivée à partir de g et Z . C'est la définition généralement adoptée pour un atome. Pour le cas d'une liaison, il convient alors de choisir q

$$q^2 = \left(\frac{g_a g_b}{Z_a Z_b} \right)^{1/2} \quad (\text{III.29})$$

où g_a et g_b sont les intensités des potentiels à fonctions δ définies dans le paragraphe précédent et Z_a et Z_b sont les nombres atomiques des noyaux a et b, moins le nombre d'électrons intérieurs de ces atomes, respectivement.

Des valeurs numériques de g_a , g_b et q pour différents atomes et quelques liaisons homopolaires et hétéropolaires sont données dans LIPPINCOTT & DAYHOFF(1960).

Une certaine réserve doit être faite en vue de leur utilisation pour le calcul de β . En fait, les valeurs données par ces auteurs pour les liaisons hétéropolaires ont été calculées, pour des raisons de commodité, après avoir réduit le problème de la liaison hétéropolaire à celui d'une liaison homopolaire équivalente. Ceci introduit peu d'erreur pour le calcul de α mais pour β , qui est nulle pour une liaison homopolaire, l'incertitude peut être importante dans certains cas extrêmes; Pour plus de détails et une indication de l'ordre de grandeur de ces paramètres voir l'article cité ci-haut.

c) Polarisabilités; Approximation d'Unsöld

Nous n'allons pas poursuivre l'étude des polarisabilités avec les expressions exactes (III.26) & (III.27) mais nous allons plutôt appliquer l'approximation d'Unsöld dans le cas actuel. Pour une liaison réelle à deux électrons, l'approximation d'Unsöld appliquée aux expressions de α et β et à la règle de somme des forces d'oscillateurs donne

$$\alpha_{\parallel} = 8 \left(\frac{q}{e} \right)^2 \frac{\langle \hat{r}^2 \rangle^2}{a_0} \quad (\text{III.30a})$$

$$\alpha_{\perp} = 8 \left(\frac{q}{e} \right)^2 \frac{\langle \hat{\xi}^2 \rangle^2}{a_0} \quad (\text{III.30b})$$

$$\beta_{\parallel} = 24 \left(\frac{q}{e} \right)^3 \frac{\langle \hat{\zeta}^3 \rangle \langle \hat{\zeta}^2 \rangle^2}{e a_0^2} \quad (\text{III.31a})$$

$$\beta_{\perp} = 8 \left(\frac{q}{e} \right)^3 \frac{\langle \hat{\xi}^2 \rangle \langle \hat{\xi}^2 \rangle}{e a_0^2} (2 \langle \hat{\xi}^2 \rangle + \langle \hat{\zeta}^2 \rangle) \quad (\text{III.31b})$$

$$U_{\parallel} = \frac{e^2 a_0}{2} \frac{1}{\langle \hat{\xi}^2 \rangle} \quad (\text{III.32a})$$

$$U_{\perp} = \frac{e^2 a_0}{2} \frac{1}{\langle \hat{\zeta}^2 \rangle} \quad (\text{III.32b})$$

où ξ, η, ζ sont les coordonnées cartésiennes d'un électron de la liaison avec le centre de la liaison comme origine.

Composantes longitudinales : Pour le calcul des composantes longitudinales $\alpha_{\parallel}$ & $\beta_{\parallel}$ nous avons besoin des moments réduits $\langle \hat{\zeta}^2 \rangle$ et $\langle \hat{\zeta}^3 \rangle$ qui font intervenir

les moments $\langle \zeta \rangle$, $\langle \zeta^2 \rangle$ et $\langle \zeta^3 \rangle$ de la distribution électronique de la liaison

$$\langle \zeta^2 \rangle = \langle (\zeta - \langle \zeta \rangle)^2 \rangle = \langle \zeta^2 \rangle - \langle \zeta \rangle \langle \zeta \rangle$$

$$\langle \zeta^3 \rangle = \langle (\zeta - \langle \zeta \rangle)^3 \rangle = \langle \zeta^3 \rangle - 3\langle \zeta \rangle \langle \zeta^2 \rangle + 2\langle \zeta \rangle \langle \zeta \rangle \langle \zeta \rangle$$

Ces moments ainsi que tous les moments d'ordre supérieur et la constante de normalisation N peuvent être obtenus tout simplement en développant $\langle e^{ik\zeta} \rangle$ en série de Taylor en k . Cette valeur moyenne peut être calculée explicitement et on a :

$$\langle e^{ik\zeta} \rangle = \frac{4cN^2}{k^2 + 4c^2} e^{-ikd} + \lambda^2 e^{ikd} + 2\lambda e^{-2cd} \frac{kd \cos kd + 2cd \sin kd}{kd} \quad (\text{III.33})$$

Par développement en séries de k , on obtient pour les premiers moments de la distribution électronique

$$\frac{N^2}{c} = \frac{1}{1 + \lambda^2 + 2\lambda e^{-\rho} (1 + \rho)} \quad (\text{III.34})$$

$$\langle \zeta \rangle = d \frac{N^2}{c} (\lambda^2 - 1) \quad (\text{III.35a})$$

$$\langle \zeta^2 \rangle = \frac{N^2}{c} \left\{ (1 + 2\lambda e^{-2cd} + \lambda^2) \left(\frac{1}{2c^2} + d^2 \right) + 2\lambda e^{-2cd} \left(\frac{d}{c} + \frac{2}{3} cd^3 \right) \right\} \quad (\text{III.35b})$$

$$\langle \zeta^3 \rangle = d \frac{N^2}{c} (\lambda^2 - 1) \left(d^2 + \frac{1}{2c^2} \right) \quad (\text{III.35c})$$

et pour les moments réduits, on obtient finalement :

$$\langle \zeta^2 \rangle = d^2 \left\{ 1 + \frac{2}{\rho} - \frac{N^2}{c} \left(\frac{4\rho}{3} e^{-\rho} + \frac{N^2}{c} (\lambda^2 - 1)^2 \right) \right\} \quad (\text{III.36a})$$

$$\begin{aligned} \langle \zeta^3 \rangle &= 2d^3 \frac{N^2}{c} (1 - \lambda^2) \left\{ 1 + \frac{2}{\rho} - \frac{N^2}{c} \left(\frac{4\rho}{3} e^{-\rho} + \frac{N^2}{c} (\lambda^2 - 1)^2 \right) - \frac{2}{3} \frac{N^2}{c} \rho e^{-\rho} \right\} \\ &= -2\langle \zeta \rangle \langle \zeta^2 \rangle + \frac{1}{3} \langle \zeta \rangle d^2 \rho \frac{N^2}{c} e^{-\rho} \end{aligned} \quad (\text{III.36b})$$

où $\rho = cR$, une quantité sans dimensions qui mesure le rapport entre la distance internucléaire R et l'extension $\frac{1}{c}$ des orbitales atomiques définies par (III.15). L'expression (III.34) de $\frac{N^2}{c}$ nous donne également le recouvrement S entre les fonctions atomiques qui figurent dans (III.14). En effet on a

$$\langle 1 \rangle = \frac{N^2}{c} (1 + 2\lambda S + \lambda^2)$$

soit

$$S = (2\rho + 1) e^{-\rho} \quad (\text{III.37})$$

Ces quantités substituées dans les expressions de (III.30a) & (III.31a) de α et β respectivement obtenues par l'approximation d'Unsöld donnent :

$$\alpha = \frac{8d^4}{a_o} \left(\frac{q}{e}\right)^2 \left\{ 1 + \frac{2}{\rho^2} - \frac{N^2}{c} \left(\frac{4\rho}{3} e^{-\rho} + \frac{N^2}{c} (\lambda^2 - 1)^2 \right) \right\}^2 \quad (\text{III.38})$$

$$\beta = \frac{24d^7}{ea_o^2} \left(\frac{q}{e}\right)^3 (1 - \lambda^2) \frac{N^2}{c} \left\{ 1 + \frac{2}{\rho^2} - \frac{N^2}{c} \left(\frac{4\rho}{3} e^{-\rho} + \frac{N^2}{c} (\lambda^2 - 1)^2 \right) \right\}^2 \left\{ 1 + \frac{2}{\rho^2} - \frac{N^2}{c} \left(\frac{4\rho}{3} e^{-\rho} + \frac{N^2}{c} (\lambda^2 - 1)^2 \right) \right\} \quad (\text{III.39})$$

L'expression (III.38) a été obtenue aussi par LIPPINCOTT et STUTMAN (1964) mais uniquement pour le cas d'une liaison homopolaire ($\lambda=1$) et leur expression a été utilisée par VEACH LONG & PLANE (1965) pour calculer le tenseur de Raman pour un mode d'élongation des différentes molécules diatomiques et polyatomiques. L'expression (III.39) permet d'obtenir aussi bien la grandeur que le signe de la polarisabilité du second ordre β pour une différence d'électronégativités et une distance internucléaire données.

Composantes transversales; le modèle unidimensionnel ne permet pas d'obtenir les composantes transversales, $\alpha_{\perp}$ et $\beta_{\perp}$, d'une manière aussi directe. Leurs expressions dans l'approximation d'Unsöld sont données par (III.30b) & (III.31b). On suppose en général

$$\alpha_{\perp} = \alpha_A + \alpha_B$$

où α_A et α_B sont les polarisabilités des atomes séparés a et b calculées par un modèle des fonctions δ atomique. Physiquement, cette hypothèse exprime le fait que la formation de la liaison à partir de deux atomes laisse les dimensions transversales de ceux-ci intactes. Ce choix a été fait par LIPPINCOTT & STUTMAN (1964); l'accord avec l'expérience est satisfaisant. Approximativement, cette hypothèse ainsi que les valeurs expérimentales donnent

$$\alpha \approx \frac{2}{3} \alpha \quad (\text{III.30c})$$

pour toutes les molécules étudiées par ces auteurs.

Pour $\beta_{\perp}$ un choix analogue rencontre des difficultés; en fait β est nul pour un atome. Le calcul de β effectué dans le chapitre II pour un grand nombre de liaisons a donné qu'en général $\beta_{\parallel} \gg \beta_{\perp}$ et on supposera par la suite

$$\beta_1 = 0 \quad (III.31c)$$

Ceci semble être une bonne approximation au moins pour les liaisons à caractère sp.

Non-transférabilité des liaisons; les expressions d'Unsöld (III.38) & (III.39) ^{de la longueur} montrent que les polarisabilités sont fortement dépendantes/de la liaison. Quand une même liaison est incorporée à différents environnements, des variations de sa longueur autour d'une certaine valeur $2d_0$ vont s'ensuivre. C'est le problème de la non-transférabilité des liaisons qui est bien distinct de celui de la non-additivité. Une analyse dimensionnelle des expressions donne que

$$\alpha = \alpha^0 \left(\frac{d}{d_0} \right)^4 \quad (III.40)$$

$$\beta = \beta^0 \left(\frac{d}{d_0} \right)^7 \quad (III.41)$$

où α^0 & β^0 sont les polarisabilités pour la liaison de longueur $2d_0$; elles peuvent être calculées une fois pour toutes pour une longueur de la liaison donnée. Pour obtenir les expressions (III.40) & (III.41) nous avons supposé que les autres paramètres de la liaison ne changent pas appréciablement avec le changement de l'environnement.

d) Susceptibilités microscopiques

Une fois les α & β calculées pour toutes les liaisons d'une unité polarisable du cristal, le calcul des susceptibilités microscopiques $\chi^{(1)}$ & $\chi^{(2)}$ s'effectue tout simplement à l'aide des formules (III.06) & (III.07); il suffit pour cela d'introduire les cosina directeurs des liaisons et diviser par le volume de l'unité polarisable.

Une difficulté apparaît quand on veut utiliser les formules (III.38) & (III.39) pour calculer les polarisabilités des liaisons dans un cristal : ça concerne les valeurs de g_a et g_b que l'on doit utiliser. Les règles de LIPPINCOTT & DAYHOFF (1960) concernant la détermination de ces quantités bien que physiquement raisonnables pour le cas des molécules diatomiques ou polyatomiques ne sont pas directement applicables au cas des liaisons dans un cristal. En effet dans le solide à cause

des interactions de courte et longue portée (effets à plusieurs corps) entre les ions et les électrons du cristal, g_a et g_b ne gardent qu'un sens effectif et leurs valeurs absolues au sein du cristal sont bien différentes de celles calculées par exemple par la méthode de LIPPINCOTT et DAYHOFF(1960) dans une molécule isolée; par contre, on s'attend que leurs valeurs relatives et par conséquent λ ne changent pas d'une manière appreciable d'un cas à l'autre.

On fait alors l'hypothèse que l'on peut toujours définir, pour chaque liaison dans un cristal covalent, des paramètres g_a et g_b de telle manière que les moments de la distribution électronique $\langle \tilde{z}^2 \rangle$ & $\langle \tilde{z}^3 \rangle$ puissent s'écrire sous la forme (III.36a) et (III.36b) respectivement à savoir $\langle \tilde{z}^2 \rangle = d^2 f_2(\lambda)$ & $\langle \tilde{z}^3 \rangle = d^3 f_3(\lambda)$ où $f_i(\lambda)$ dépendent surtout de λ . Une des conséquences de cette hypothèse est que $\langle \tilde{z}^3 \rangle$ et par conséquent β peuvent être déterminés à partir de $\langle \tilde{z}^2 \rangle$. Or cette dernière quantité est directement liée à la polarisabilité linéaire α . On peut alors utiliser α pour définir λ ; ceci sera examiné dans la prochaine paragraphe à l'aide d'une version simplifiée du modèle de la liaison unidimensionnelle.

Avant d'aborder cet aspect du problème dans la prochaine paragraphe, on veut signaler ici que le modèle des potentiels à fonctions δ a été utilisé pour représenter le potentiel effectif atomique dans un cristal et étudier le problème des bandes d'un cristal diatomique unidimensionnel (SAXON et TURNER(1949), SERAPHIN(1954)). Dans ce cas, les fonctions d'ondes sont obtenues en forme explicite; elles sont du type (III.16) entre deux sites quelconques du réseau. De plus l'équation de Dalgarno-Lewis (III.24) pour le système perturbé par un champ électrique peut être résolu exactement; les expressions exactes des susceptibilités peuvent être ensuite obtenues explicitement. Ce calcul ne sera explicité ici.

2) Modèles à charges ponctuelles

Description

Les formules (III.38) & (III.39) se prêtent à une interprétation très simple si on néglige les exponentiels dans les expressions de $\langle \hat{\zeta}^2 \rangle$, $\langle \hat{\zeta}^3 \rangle$ et N données par (III.36a), (III.36b) et (III.34) respectivement. Ceci revient, d'après (III.37), à négliger le recouvrement entre les orbitales ψ_a et ψ_b définies par (III.15). On obtient :

$$\langle \hat{\zeta}^2 \rangle = d^2(1-\epsilon^2) \quad (\text{III.42})$$

$$\langle \hat{\zeta}^3 \rangle = -2d^3\epsilon(1-\epsilon^2) \quad (\text{III.43})$$

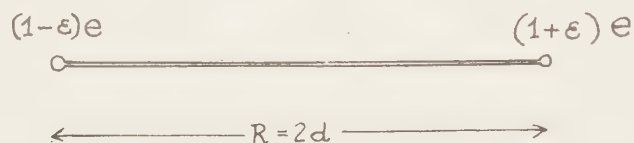
$$\langle \zeta \rangle = \epsilon d \quad (\text{III.44})$$

le paramètre

$$\epsilon = \frac{1-\lambda^2}{1+\lambda^2} \quad (\text{III.45})$$

est une mesure directe de l'ionicté de la liaison.

Ces expressions peuvent être obtenues aussi si on remplace la distribution électronique par la distribution formelle des charges qui représente $\psi^{(0)} = \psi_a + \lambda\psi_b$: une partie $\frac{1}{1+\lambda^2}$ de la charge électronique peut être associée avec le noyau A et une autre partie $\frac{\lambda^2}{1+\lambda^2}$ avec le noyau B.



Distribution de charge dans une liaison à charges ponctuelles

Fig. III-1

Si on suppose que ces charges sont ponctuelles et centrées sur A et B (voir fig. III-1) respectivement et que l'on calcule les moments $\langle \hat{\zeta}^2 \rangle$, $\langle \hat{\zeta}^3 \rangle$ et $\langle \zeta \rangle$ pour une telle distribution, on obtient les expressions (III.42, III.43, III.44). Les polarisabilités dans ce modèle sont données par les expressions

$$\alpha = 8\left(\frac{q}{e}\right)^2 (1-\epsilon^2) \frac{d^4}{a_o} \quad (\text{III.46})$$

$$\beta = -24\left(\frac{q}{e}\right)^3 \epsilon (1-\epsilon^2)^3 \frac{d^7}{ea_o^2} \quad (\text{III.47})$$

pour les composantes transversales, on adopte les relations approximatives (III.30c) & (III.31c).

Liaisons isoélectroniques; liaison à non-linéarité maximale : Les expressions (III.46) & (III.47) sont utiles pour étudier le comportement de α et β et par conséquent celui de $\chi^{(1)}$ et $\chi^{(2)}$ pour des liaisons dites isoélectroniques. Dans le modèle des potentiels à fonctions δ ceci se traduit par $g_a + g_b = 2g \approx \text{constant}$, $2d=R \approx \text{constante}$ et seulement $g_a - g_b = 2\mu g$ est variable. Dans le modèle de liaisons à charges ponctuelles, ceci est équivalent d'après (III.17) & (III.45) à $2d=R \approx \text{constante}$ et λ (ou ϵ) variable. Ceci revient à dire que pour les membres d'une série isoélectronique, c'est l'ionicté de la liaison qui change alors que la distance internucléaire reste constante. La formule (III.46) montre alors que α décroît d'une manière monotone quand l'ionicté croît et virtuellement s'annule pour une liaison parfaitement ionique atteignant sa valeur maximale pour la liaison homopolaire $\lambda=1$ ou $\epsilon=0$; par contre s'annule pour ces deux cas extrêmes et atteint une valeur externe (max ou min) pour une valeur intermédiaire ϵ_{max} de ϵ . Celle-ci peut être calculée immédiatement à partir de (III.47), elle est

$$\epsilon_{\text{max}} = \frac{1}{\sqrt{7}} \quad (\text{III.48})$$

Cette valeur numérique ne doit pas être prise littéralement comme universelle mais plutôt comme une valeur moyenne grossière qui permet de choisir la liaison d'une série isoélectronique avec le plus grand β . Une application de ceci sera faite dans la section suivante.

Susceptibilités, Constante de Miller; polarité des liaisons; si on dénote par a , où $a^3 = V$, une dimension caractéristique de l'unité polarisable d'un cristal constituée par des liaisons identiques ou ayant une liaison dominante pour des raisons géométriques et structurelles, on s'attend à ce que $a = kR$ où k est un facteur géométrique plus grand que l'unité. Alors, les susceptibilités

microscopiques deviennent :

$$\chi^{(1)} = C_1 \frac{d}{a_0} (1-\epsilon^2)^2 \quad (\text{III.49})$$

$$\chi^{(2)} = C_2 \frac{d^4}{e a_0^2} (1-\epsilon^2)^3 e \quad (\text{III.50})$$

$$U = \left(\frac{\hbar^2}{2md^2} \right) \frac{1}{(1-\epsilon^2)} \approx \left(\frac{\hbar^2}{2m d^2} \right) (1+\epsilon^2) \quad (\text{III.51})$$

et la constante de Miller

$$\delta = \frac{D e a_0 d \epsilon}{e^2} \quad (\text{III.52})$$

où nous avons gardé les termes d'ordre plus bas en ϵ ; C_1 , C_2 et D sont des facteurs géométriques, les mêmes pour tous les composés d'une classe cristalline donnée. On voit donc que la constante de Miller est approximativement proportionnelle au moment dipolaire électronique de la liaison qui est directement lié à la polarité de la liaison. Une telle corrélation a déjà été obtenue dans le chapitre II pour les composés III-V ayant la structure de la blende. Le modèle à charges ponctuelles en offre une explication quantitative simple.

La susceptibilité du second ordre $\chi^{(2)}$ et la constante de Miller δ , en contraste avec la susceptibilité linéaire, peuvent être aussi bien négatives que positives. Les expressions (III.50) & (III.52) montrent que leur signe pour une direction donnée de l'axe de la liaison est l'opposé de celui de $\langle \zeta \rangle e$. Ce résultat d'ailleurs est valable également dans le cas du modèle des potentiels à fonctions δ . En effet, le signe de $\langle \zeta \rangle$ donné par (III.44) est toujours opposé à celui de $\langle \hat{\zeta}^3 \rangle$ comme un simple calcul le montre. Le signe de $\chi^{(2)}$ peut être déterminé expérimentalement (SIMON & BLOEMBERGEN (1968), WYNNE & BLOEMBERGEN (1969), MILLER & NORDLAND (1970). D'un autre côté, la détermination de la polarité, bien qu'elle puisse en principe se faire par la technique de la dispersion anormale en spectroscopie des rayons X (BARNES & al (1969)), est en pratique difficile. Une connaissance de cette quantité est d'un grand intérêt dans plusieurs domaines aussi bien de chimie structurale que des

propriétés de surface de certains cristaux. En fait, la susceptibilité non linéaire du second ordre paraît être une mesure plus directe de la polarité de la liaison puisqu'elle a une contribution purement électronique.

C. ETUDE DES SUSCEPTIBILITES

Dans cette section, nous présentons une étude des susceptibilités du second ordre dans le domaine de transparence optique de quelques cristaux covalents en utilisant le modèle de liaison unidimensionnelle effective proposé dans la section précédente. Notre étude concerne surtout les composés semi-conducteurs dont on connaît bien les propriétés optiques linéaires et dont les valeurs expérimentales des susceptibilités du second ordre sont connues avec une certaine précision.

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, la plus grande difficulté lors de l'utilisation du modèle de la liaison unidimensionnelle effective pour un cristal est l'incertitude quant au choix des valeurs de g_a (ou ϵ dans le modèle à charges ponctuelles). Dans l'esprit de la liaison effective définie par les éléments de matrice $\langle \zeta^n \rangle$ on déterminera alors ces paramètres à l'aide d'un de ces moments et comme tel, nous avons choisi $\langle \zeta^2 \rangle$ puisqu'il est le seul moment qui intervienne dans l'expression de $\chi^{(1)}$, la susceptibilité linéaire, donnée par (III.49).

1) Composés semi-conducteurs. Théorie de PHILLIPS

Nous commençons cette étude avec les cristaux ayant la structure de la blende. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre II, cette classe de cristaux est la plus simple ayant une susceptibilité du second ordre non nulle. De plus, une seule liaison est active dans ces cristaux et le comportement de celle-ci sous l'effet de champs électriques se reflète directement dans les susceptibilités macroscopiques. Malgré la simplicité apparente de leur structure, l'étude de $\chi^{(2)}$ pour tous ces composés homologues présente un intérêt tout particulier dû au fait qu'on se trouve dans la même situation idéale que celle d'un cristal fictif dont les paramètres structurels et en particulier, la distance

internucléaire et l'ionicté de la liaison peuvent être changés à volonté sur un grand domaine de valeurs. En effet, en passant d'une certaine manière d'un composé de cette famille à un autre, on peut avoir la possibilité de modifier un paramètre, par exemple la longueur de la liaison ou la différence d'électronégativités de deux atomes constitutants, tout en gardant tous les autres paramètres fixes; ainsi, on peut examiner le comportement des susceptibilités en fonction de ce seul paramètre. De ce fait, les modèles simples examinés précédemment semblent être particulièrement indiqués pour l'étude de $\chi^{(2)}$ dans ces composés.

a) Théorie de PHILLIPS

Récemment, PHILLIPS a renouvelé l'intérêt de l'étude de ces cristaux en termes du concept de liaison (voir appendice B). Dans une série d'articles (PHILLIPS (1968)) il a développé une description diélectrique de la liaison dans ces composés et a proposé une définition diélectrique d'électronégativité qui rendent bien compte d'une manière unifiée de plusieurs caractéristiques de la structure des bandes.

Ces semiconducteurs sont classés en séries verticales (famille de IV-IV, III-V II-VI & I-VII) et en séries horizontales (ou isoélectroniques) qui contiennent des membres, un de chaque famille verticale, ayant le même nombre total d'électrons par atome (ex. Ge-Ge, Ga-As, ZnSe, CuBr). Bien qu'ils adoptent localement la structure tétraédrale, macroscopiquement, ils se répartissent en différentes symétries cristallines, les plus courantes étant celles de la blende et du wurzite. Certains membres existent aussi bien dans l'une que dans l'autre. Nous étudierons d'abord uniquement la structure de la blende qui a déjà été décrite dans le chapitre II.

Le point de départ dans la théorie de PHILLIPS est l'hypothèse de l'universalité de la constante diélectrique statique de PENN, (1962) (expression II.a7) pour tous les semiconducteurs covalents aussi bien homopolaires que hétéropolaires. Il suppose ainsi que pour un semiconducteur AB, la constante diélectrique dans

le domaine de transparence optique du cristal est

$$\epsilon_{AB}(0) = 1 + \left(\frac{\hbar \Omega_p}{E_g^{AB}} \right)^2 \quad (\text{III.53})$$

où Ω_p est la fréquence de plasma des électrons de valence, de densité $n=8 \frac{4}{a^3}$. (a est la constante du réseau) et E_g^{AB} est une différence moyenne d'énergies entre les états de la bande de valence et la bande de conduction. Une justification de cette formule à l'aide des règles de somme a été donnée dans le chapitre II. Une définition plus exacte de E_g^{AB} peut être donnée à l'aide des moments du spectre optique du cristal qui sont définies par la relation (DI DOMENICO & WEMPLE (1969))

$$\mu_r = \int_{W_g}^{\infty} W^{3-2r} \epsilon_{AB}''(W) dW \quad (\text{III.54})$$

où $\epsilon_{AB}(\hbar\omega)$ est la partie imaginaire de la constante diélectrique du composé AB et W_g est une énergie juste en dessous du seuil des transitions électroniques. On a en particulier :

$$\mu_1 = \int_{W_g}^{\infty} \epsilon_{AB}''(W) dW = \frac{2}{\pi} (\hbar \Omega_p)^2 \quad (\text{III.55a})$$

et

$$\mu_2 = \int_{W_g}^{\infty} \frac{\epsilon_{AB}''(W)}{W} dW = \frac{2}{\pi} (\epsilon_{AB}(0) - 1) \quad (\text{III.55b})$$

la première correspond à la règle de somme de Thomas-Kuhn et la deuxième est obtenue par les relations de Kramers-Kronig. On obtient alors par (III.55a) & (III.55b) que

$$(E_g^{AB})^2 = \frac{\mu_1}{\mu_2} \quad (\text{III.56})$$

Comme $\epsilon''(\omega)$ reflète la densité d'états conjointe entre bande de valence et de conduction (BRUST(1964)) les moments sur le spectre optique (III.54) peuvent être considérées approximativement aussi bien comme des moments sur cette densité.

Les composés AB d'une série isoélectronique sont distingués l'un de l'autre par des valeurs différentes de l'ionicté de la liaison AB ou de la différence d'électronégativités des atomes constituant A & B, alors que tous les autres paramètres restent constants. A cause de la différence d'électronégativités de deux atomes, il y a un transfert de charge électronique d'un atome à l'autre dans une liaison hétéropolaire par rapport à une liaison homopolaire qui se reflète sur différentes propriétés du système. PHILLIPS (1968) suppose que pour les membres d'une série isoélectronique

$$(E_g^{AB})^2 = (E_h)^2 + (C_{AB})^2 \quad (\text{III.57})$$

où E_h est la composante covalente ou homopolaire de l'énergie la même pour tous les membres de la série isoélectronique et égale à la différence moyenne $E_g^{\text{IV-IV}}$ du membre isoélectronique IV-IV de la série et C_{AB} est la composante de l'énergie due à l'effet de transfert de charge. Sa forme analytique est

$$C_{AB} = C \left(\frac{Z_A}{d_A} - \frac{Z_B}{d_B} \right) e^{-k_s \frac{d_A + d_B}{2}} \quad (\text{III.58})$$

où d_A et d_B sont les rayons covalents pour une coordination tétraédrale des atomes A & B respectivement et Z_A & Z_B sont les nombres de valence des atomes A & B respectivement; k_s est le vecteur d'onde d'écran de Thomas-Fermi correspondant à une densité uniforme électronique égale à celle des électrons de valence

$$k_s = 1.64 \sqrt{\frac{1}{a_0 d}}$$

C est une constante de transfert de charge, la même pour tous les semi-conducteurs.

Avec une constante diélectrique du type (IV.53) qui est finie pour $q = 0$, on ne peut pas faire complètement écran aux ions comme dans un métal. PHILLIPS suppose alors qu'une partie de la charge de valence est utilisée pour former des liaisons laissant ainsi des ions chargés positivement. Plus précisément tenant compte des mesures de distribution électronique par des rayons X et des résultats de la théorie du pseudopotentiel, il suppose qu'une partie de la charge de valence électronique, Q_A & Q_B est utilisée pour faire écran aux charges respectivement des ions positifs et le reste Q_c est placé sur des sites covalents

entre deux atomes voisins, un pour chaque liaison, de manière que l'on ait la neutralité des charges par cellule unité.

$$Q_A + Q_B + 4 Q_C = 0 \quad (\text{III.59})$$

La position, R_A & R_B , de chacun de ces sites par rapport aux deux atomes A & B respectivement entre lesquels il est placé, est déterminée approximativement par la condition (voir Appendice B)

$$V_A(R_A) = V_B(R_B) \quad (\text{III.60})$$

où $V_i(r)$ est le pseudo-potentiel local de l'atome i.

b) Susceptibilités des composés semiconducteurs

Calcul

Les prescriptions données dans le modèle de PHILLIPS portent sur des éléments de matrice et suivant l'interprétation qu'on leur en donne, on peut avoir différents modèles des liaisons effectives. Nous allons utiliser ces prescriptions pour construire un modèle effectif de liaison et obtenir ensuite quelques informations sur $\chi^{(2)}$. Nous présentons ici un calcul de $\chi^{(2)}$ ayant comme point de départ la similitude des expressions (II.51) & (II.57). En effet, si on pose

$$y_{AB} = \frac{c_{AB}}{E_h} \quad (\text{III.61})$$

l'expression (II.51) est identique à (II.57) si on prend

$$\epsilon = \frac{1}{\sqrt{2}} y \quad (\text{III.62})$$

Cette relation nous donne, compte tenu de (II.58) une expression de ϵ en termes des paramètres connus de la distribution électronique.

Il est à souligner d'ailleurs qu'aussi bien (II.51) que (II.57) ont été obtenues par une approximation d'Unsöld combinée avec la règle de somme de Thomas-Kuhn. En remplaçant cette expression de ϵ dans (III.52), introduisant les nouveaux paramètres

$$Z = \frac{Z_A - Z_B}{Z_A + Z_B} \quad (\text{III.63})$$

$$\Delta = \frac{d_A - d_B}{d_A + d_B} \quad (\text{III.64})$$

et supposant que $d_A + d_B \approx 2d$, on obtient finalement

$$\delta = D \frac{d^2}{e} (Z - \Delta) e^{-1.64 \sqrt{\frac{d}{a_0}}} \quad (\text{III.65})$$

D est un facteur de forme géométrique, le même pour tous les composés; on peut le calculer une fois pour toutes par la condition que la valeur de δ pour GaAs calculée par (III.65) est égale à la valeur expérimentale pour ce composé. Nous avons choisi GaAs comme composé de référence parce que ses valeurs expérimentales sont les mieux connues. Avec $d_A = 1.1$, $d_B = 1.26$, $Z_A = 5$, $Z_B = 3$, $\delta = 3.6 \cdot 10^{-6}$ ués. on obtient D =

Avec cette valeur de D on calcule δ pour tous les autres composés. Les valeurs utilisées des différents paramètres qui figurent dans (III.65) sont données dans le tableau II.1. La susceptibilité macroscopique $\chi^{(2)}$ est ensuite déterminée par

$$\chi^{(2)} = \delta \{ \chi^{(1)} \}^3$$

Les résultats sont donnés dans le tableau III.1 où nous avons également porté les valeurs expérimentales. L'accord avec l'expérience est excellent, étant donné les simplifications inhérentes au modèle. Pour les composés III-V, les résultats obtenus sauf deux exceptions, GaP & GaSb, sont en bon accord également avec les résultats obtenus par le modèle moléculaire étudié au chapitre II.

Discussion

Négligeons dans (III.65) les variations avec d de l'exponentiel; elles sont en fait petites, comparées aux variations des autres facteurs. L'expression (III.65) contient deux paramètres Z et Δ qu'on peut appeler le paramètre d'asymétrie des charges et d'assymétrie spatiale respectivement. Pour une série isoélectronique $\Delta \approx$ constante et toute la variation de δ quand on parcourt les membres de la série est due surtout à Z; on obtient alors

$$\delta_{\text{III-V}} : \delta_{\text{II-V}} : \delta_{\text{I-VII}} = 1 : 2 : 3$$

TABLEAU III-1

Valeurs de la susceptibilité du second ordre $\chi^{(2)}$, & du coefficient de MILLER, δ , en utilisant le modèle de PHILLIPS

Composé	Calcul		Exp	
	$10^7 \cdot \chi_{xyz}^{(2)}$ (u.é.s.)	$\frac{10^9}{(4\pi)^3} \delta$ (u.é.s.)	$10^7 \cdot \chi_{xyz}^{(2)}$ (u.é.s.)	$\frac{10^9}{(4\pi)^3} \delta$ (u.é.s.)
InSb	67	2.1	$(30 \pm 15)^{(b)}$	-
InAs	32	2.5	$20 \pm 8 \quad (c)$	1.7
InP	17	2.6	-	-
GaSb	36	1.5	$(18) \quad (d)$	-
GaAs	19	1.8	$18 \pm 8 \quad (c)$	1.8
GaP	7	1.6	5 (e)	-
BP	-	0.2	-	-
ZnS	2.5	3.6	1.5 (c)	2.5
ZnSe	4.3	3.9	3.7	3.3
ZnTe	6.3	3.5	4.4	3.2
CdTe	9.3	4.3	8.0	3.4

(a) Les valeurs ont été calculées avec la valeur de $\chi_{xyz}^{(2)}$ pour l'Arsenure de Gallium (GaAs) comme référence. La convention d'axes de GATOS & LAVINE (1968) est utilisée.

(b) CHANG, R., J.DUCUING & N.BLOEMBERGEN, (1965), Phys.Rev.Lett. 15, 415

(c) PATEL, C.K.N.(1966), Phys.Rev.Lett. 16, 613

(d) BLOEMBERGEN, N., R. CHANG, J.DUCUING & P.LALLEMAND (1964) dans Physics of Semiconductors DUNOD, Paris, p.121

(e) NELSON, D.F. & E.H.TURNER,(1968) J.Appl.Phys.39, 3337

Comme on peut le constater dans le tableau III.4 ces rapports entre les constantes de Miller sont confirmés par l'expérience pour le cas des composés III-V & II-VI; il n'existe pas de valeurs pour les composés I-VII.

Pour une série isoélectronique, il est intéressant de considérer ϵ comme une variable continue et chercher le composé avec la plus grande non-linéarité. Ce problème a été considéré dans la section précédente. D'après le résultats obtenu (III.48) ceci intervient quand

$$\epsilon = \frac{1}{\sqrt{7}}$$

soit d'après (III.45) $\gamma = 0.56$

ou d'après (III.62) $\lambda = 0.70$

C'est un fait remarquable que ces valeurs coïncident approximativement avec les valeurs que les paramètres γ & λ prennent en moyenne pour les différents composés de la famille III-V dans le modèle diélectrique de PHILLIPS (1968 b) & moléculaire de COULSON et al (1962) respectivement. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue les simplifications introduites pour obtenir les expressions de $\chi^{(1)}$ & $\chi^{(2)}$ et, en particulier, celle qui consiste à négliger la charge de recouvrement.

Pour une série verticale, par exemple, la famille de composés III-V, Z est constant et les variations de δ sont dûes uniquement à Δ . Là aussi, on a confirmation par expérience. C'est le jeu entre les deux paramètres d'assymétrie Z & Δ qui détermine le comportement de δ . En fait, on peut avoir interférence destructive entre les deux assymétries si $Z = \Delta$. Ceci semble être le cas pour le phosphore de Bore, BP. Ce résultat, qui a été également obtenu avec le modèle moléculaire, est probablement lié au caractère homopolaire ou même neutre de la liaison dans ce composé.

Nous nous sommes abstenus de calculer $\chi^{(2)}$ pour les composés I-VII comme CuCl qui semblent être des composés à caractère ionique. De plus pour CuCl, on sait maintenant (SONG (1967)) que les états de valence sont du type d et non du type sp comme c'est le cas pour les composés III-V & II-VI. Ceci peut affecter

le signe de $\chi^{(2)}$ pour ce composé. Aucune étude expérimentale ou théorique concernant $\chi^{(2)}$ de ce composé n'existe, mais des mesures sont en cours à présent (KAMINOW (1970)).

Pour les composés III-V & II-VI, le calcul avec le modèle diélectrique de PHILLIPS a donné que $\chi^{(2)}$ & δ sont positifs quand la convention d'axes de GATOS-LAVINE (1960) est adoptée. Pour les composés III-V, WYNNE & BLOEMBERGEN (1969) ont déterminé récemment le signe de ces quantités : les valeurs expérimentales sont positives, confirmant ainsi les valeurs théoriques. Pour les composés II-VI, seules les valeurs absolues sont connues.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, le signe de $\chi^{(2)}$ dépend de celui de ϵ . Le signe positif de $\chi^{(2)}$ confirme donc que $\lambda^2 < 1$ comme c'est le cas dans le modèle de COULSON & al (1962); toutefois, vu les approximations introduites, on ne peut pas obtenir une estimation plus précise de ce paramètre à partir des valeurs expérimentales de $\chi^{(2)}$. Beaucoup d'effort aussi bien théorique qu'expérimental a été consacré à la détermination du transfert de charge dans une liaison d'un composé III-V et II-VI. Cette quantité est étroitement liée au paramètre λ dans la description orbitale d'une liaison. Dans le calcul effectué dans le chapitre II nous avons utilisé les valeurs de ce paramètre calculées par COULSON et (1962) à savoir $\lambda = 0.68$. En tenant compte de l'interprétation de ce paramètre (III.45 et fig. III-1) les récentes déterminations de la quantité du transfert de charge dans un composé III-V favorisent plutôt la valeur $\lambda = 0.82$ (ATTARD et al. (1968), voir aussi App. B) Les valeurs de δ calculées avec cette valeur de λ seraient inférieures de celles calculées avec $\lambda = 0.68$ et données dans le chap. II.

LEVINE (1969) a récemment traité le même modèle des charges ponctuelles décrit ci-dessus par une méthode différente comportant également un seul paramètre ajustable. Cet auteur considère le mouvement de la charge covalente ponctuelle Q_c localisée entre les deux atomes A & B. Sous l'action d'un champ électrique la charge est déplacée; soit Δr son déplacement. Un dipole p par liaison est induit

$$p = Q_c \Delta r$$

C'est le paramètre ajustable dans le calcul de Levine :

l'hypothèse est alors que la polarisation macroscopique linéaire $P^{(1)} = \chi^{(1)} \mathcal{E}$ est égale à la somme de ces dipôles, soit

$$P^{(1)} = \frac{\sqrt{3}}{4R^3} Q_c \Delta r$$

de là, on obtient la relation

$$P = \frac{4}{\sqrt{3}} R^3 \chi^{(1)} \mathcal{E}$$

Ce changement de position de la charge Q_b entraîne une modification de d_A & d_B qui figurent dans C_{AB} (III.58). C_{AB} devient $C_{AB} + \Delta C_{AB}$ où

$$\Delta C_{AB} = - \frac{16}{\sqrt{3}} C e^{-k_s R} \left(\frac{Z_A + Z_B}{Q_c} \right) e^{2R\chi^{(1)}} \mathcal{E} = \gamma$$

L'énergie E_g^{AB} & la constante diélectrique deviennent à leur tour

$$(E_g^{AB}(\mathcal{E}))^2 = (E_h^{AB})^2 + (C_{AB} + \Delta C_{AB})^2$$

&

$$\chi^{(1)}(\mathcal{E}) = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\hbar \Omega_P}{E_g^{AB}(\mathcal{E})} \right)^2$$

En développant en série cette dernière quantité, on obtient

$$\chi^{(1)}(\mathcal{E}) \mathcal{E} = \chi^{(1)} \left\{ 1 - \frac{2C_{AB} \Delta C_{AB}}{(E_g^{AB})^2} + \dots \right\} \mathcal{E}$$

Le terme quadratique donne $\chi^{(2)}$. On obtient donc

$$\chi^{(2)} = \frac{2C_{AB} \Delta C_{AB}}{(E_g^{AB})^2} \chi^{(1)}$$

Le modèle a été décrit pour le cas du deuxième harmonique mais il est aussi valable pour le cas de la somme de deux fréquences.

Les résultats sont presque les mêmes que ceux obtenus avec la méthode décrite précédemment. En effet, l'accord entre ces deux calculs apparemment différents est dû au fait que les deux méthodes sont des interprétations différentes de la quantité (III.57) qui est un élément de matrice.

En conclusion, on peut dire que deux paramètres uniquement, un de nature quantique, l'énergie E^{AB} liée à l'extension de la charge et un de nature semi-classique C^{AB} lié à l'assymétrie de la distribution électronique, suffisent pour rendre compte du comportement de $\chi^{(2)}$. Ces mêmes paramètres déterminent d'ailleurs le comportement linéaire de ces composés. C'est ce fait que reflète la règle de Miller.

2) Autres cristaux . Revue

a) Wurzite

Cette classe de symétrie axiale est étroitement liée à celle de la blende. En fait, elle peut être obtenue d'une manière continue de cette dernière par compression ou élongation le long d'une des diagonales principales de la cellule cubique de cette structure; cette direction cristalline 111 de la blende devient alors l'axe 001 du wurzite (ou axe C). Quelques-uns des cristaux qui ont la structure du wurzite ont aussi celle de la blende. Le tenseur de la susceptibilité du second ordre a trois composantes indépendantes pour cette structure : $\chi_{333}^{(2)}, \chi_{311}^{(2)}$ & $\chi_{113}^{(2)}$.

Pour les composés qui se rencontrent aussi bien dans la structure de la blende que dans celle du wurzite, si on admet que les liaisons ne subissent pas de modifications importantes hors de la transition blende-wurzite, les valeurs des polarisabilités des liaisons calculées pour la structure de la blende peuvent être utilisées également pour celle du wurzite; les modifications dues au changement de la distance internucléaire (longueur de la liaison) peuvent tenir compte de l'aide des expressions (III.40) & (III.41) où α^o, β^o seront prises égales à leur valeur pour la structure de la blende. En supposant que les polarisabilités étaient les mêmes dans les deux structures d'un seul composé et en tenant compte de la géométrie de la cellule unité, ROBINSON (1968) a obtenu des relations entre les composantes de $\chi^{(2)}$ de la structure du Wurzite et la composante unique $\chi_4^{(2)}$ de la structure de la blende.

Ces relations sont approximativement confirmées par l'expérience pour les composés dont les distances internucléaires changent peu hors du passage wurzite-blende. Mais pour des changements appréciables, ces relations ne sont plus valables et l'on doit tenir compte de la non-transférabilité des liaisons à l'aide de (III.40) & (III.41).

b) Ferroélectriques :

Un calcul semi-empirique des susceptibilités du second ordre dans les niobates a été effectué récemment par JEGGO & BOYD (1969). Ces auteurs supposent que la contribution principale est due aux liaisons NbO et utilisent l'hypothèse de liaison effective unidimensionnelle émise dans la section A. Le calcul a été effectué pour différents niobates. Les liaisons Nb-O ayant différentes longueurs pour les différents cristaux, une valeur effective β_o^O correspondant à la liaison Nb-O dans LiNbO_3 a été d'abord calculée en utilisant les valeurs expérimentales de $\chi^{(2)}$ de ce composé. Les β pour les longueurs qu'elles ont dans les cristaux considérés ont été ensuite calculées à l'aide de l'expression (III.41). Bien que l'accord paraisse satisfaisant, l'hypothèse des liaisons n'est pas encore bien établie pour ces cristaux.

Un calcul phénoménologique de $\chi^{(2)}$ bien différent a été effectué par DI DOMENICO & WEMPLE (1968) pour BaTiO_3 .

c) Groupes moléculaires & cristaux organiques

Il n'y a pas de calculs pour de telles substances. C'est dans ces systèmes que la théorie de la section précédente doit pouvoir le mieux s'appliquer. Il semble en effet que la polarisabilité du second ordre pourra jouer un rôle aussi important que la polarisabilité linéaire comme outil de détermination des paramètres structuraux d'une molécule.

D. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons poursuivi l'étude de la susceptibilité du second ordre $\chi_E^{(2)}(0,0)$ dans le domaine de transparence des cristaux diélectriques parfaits à caractère covalent. Seuls, contribuent les électrons de valence dont la distribution est représentée par des liaisons effectivement localisées. Nous avons abandonné la description orbitale des liaisons dans ces cristaux et nous avons introduit la notion de la liaison effective unidimensionnelle définie par les moments de la distribution. A l'aide de cette notion, nous avons montré que la susceptibilité du second ordre est déterminée par les mêmes paramètres que $\chi^{(1)}$.

Ce coefficient de MILLER δ varie approximativement comme le moment dipolaire électronique de liaison.

Le signe de $\chi^{(2)}$ & δ d'un composé où une seule liaison domine les propriétés diélectriques, est déterminé par le signe du paramètre de polarité de la liaison.

Les corrections de non-transférabilité des liaisons peuvent être introduites d'une manière simple et il y a dans une famille de composés isoélectroniques une liaison à nonlinéarité maximale.

La théorie précédente avec les prescriptions de PHILLIPS appliquée au cas des composés semi-conducteurs permet de rendre bien compte du comportement de $\chi^{(2)}$ & δ pour ces composés et a confirmé les conclusions précédentes. En particulier nous avons montré que le coefficient de Miller peut être exprimé simplement de deux paramètres normalisés: le paramètre "assymétrie de charge" et le paramètre "assymetrie des rayons covalents" des atomes constitutants d'une liaison. C'est le jeu entre ces deux paramètres qui détermine la grandeur et le signe du coefficient de Miller et de la susceptibilité du second ordre.

Ces conclusions sont valables pour une grande classe de cristaux et groupe moléculaires.

REFERENCES

1. ATTARD, A.E., F.A. MIFSUD, A.K. SANT & J.A.SULTANA, 1969, J.Phys.C(London) Ser.2. Vol.2, 816
2. BARNS, R.L., E.T. KEVE & S.C. ABRAHAMS, 1969, Appl.Phys.Lett.(à paraître)
3. BRUST, D., 1964, Phys. Rev.134, A 1337
4. COULSON C., L.REDEI & D. STOCKER, 1962, Proc.Roy.Soc.(London) A 270, 357
5. DI DOMENICO, M.Jr. & S.H. WEMPLE, 1968, Appl.Phys.Lett. 12, 352
6. DI DOMENICO, M.Jr. & S.H.WEMPLE, 1969, Phys.Rev.Lett. 23, 1156
- 6a.DUCUING,J. et C. FLYTZANIS, 1968, Copt. Rend. Ac. Sciences (Paris) B 266, 803
- 6b.DUCUING, J. et C. FLYTZANIS, 1970, "Second Order Optical Processes", dans Optical properties of Solids, Edité par ABELES, F., North Holland Company (à paraître)
- 6c.FLYTZANIS, C. 1968, Compt. Rend. Ac. Sciences(Paris) B 267, 555
7. FROST, A., 1954, J.Chem.Phys. 25, 1150
8. HIRSCHFELDER, J.O., W.BYERS-BROWN & S.L. EPSTEIN, 1964, Adv. Quant.Chem.Vol.1, Edit. LOWDIN, P.O.(Academic Press) p.255
9. JEGGO, C. & BOYD, 1969, App.Phys.Lett. (à paraître)
10. LEVINE, B.F., 1969, Phys.Rev.Lett. 22, 789
11. LIPPINCOTT, E.R. & M.O.DAYHOFF, 1960, Spectrochimica Acta, 16, 807
12. LIPPINCOTT, E.R. & J.M. STUTMAN, 1964, J.Phys.Chem. 68, 2926
13. MILLER, R.C., 1964, Appl.PHys.Lett. 5, 17
14. PHILLIPS, J.C. 1968, Phys. Rev. 168, 905; Phys.Rev.Lett.20, 550
15. PHILLIPS, J.C., Covalent Bonding in Crystals, Molecules & Polymers, The University of Chicago Press
- 16/ ROBINSON, F.N.H., 1967, Bell Syst. Tech.Journ. 46, 913
17. ROBINSON, F.N.H., 1968, Phys.Lett.26A, 435
18. SAXON, D.S. & R.A. HUNTER, 1949, Phillips Research Reports, 4, 81
19. SERAPHIN, B. 1954, Zeitschr. Naturforsch. 9, 450
20. SIMON, H.J. & N.BLOEMBERGEN (1968),Phys. Rev.171, 1104
21. VEACH LONG, T. & R.A. PLANE, 1965, J.Chem. Phys. 43, 457
22. WANNIER, G., 1959, Elements of Solid State Theory, Cambridge University Press. p.158
23. WEBER, G.G., 1964, J.Chem.Phys. 40, 1762

SUSCEPTIBILITE DU SECOND ORDRE; TERME HYBRIDE & COEFFICIENTS ELECTRO-
OPTIQUES DANS LES COMPOSES III-V. TERME IONIQUE

Dans les deux chapitres précédents, nous avons considéré la situation où deux ondes optiques, de fréquences ω_1 & ω_2 bien au-dessus des résonances du réseau mais en-dessous du seuil des transitions électroniques, interagissent au sein d'un cristal diélectrique parfait pour induire une polarisation à la fréquence somme ou différence, elle aussi se trouvant dans le même domaine de fréquences. Seul, le terme électronique de la susceptibilité du second ordre intervient dans ce domaine de fréquences. La situation est bien différente quand une ou plusieurs des fréquences ω_1 & $\omega_1 \pm \omega_2$ s'approchent des résonances du réseau; les termes hybrides & ioniques deviennent importants et doivent être inclus dans la susceptibilité du second ordre.

Quand une des deux fréquences, par exemple ω_1 , s'approche d'une des résonances du réseau alors que ω_2 et $\omega_1 + \omega_2$ se trouvent bien au-dessus de celles-ci, c'est le terme hybride $\chi_{ijkH}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ qui devient à son tour important et se superpose au terme électronique; ces deux termes, ensemble, déterminent alors la polarisation du second ordre $\underline{P}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)$ où $\omega_1 + \omega_2, \omega_2 \gg \max \omega_\sigma > \omega_1, \omega_\sigma$ étant la fréquence d'un mode optique transversal du réseau. Le terme ionique est toujours négligeable par rapport au terme hybride même quand ω_1 s'approche d'une résonance du réseau. Par la suite, nous désignerons par ω la fréquence optique ω_2 et par Ω la fréquence ω_1 qui se trouve dans l'infrarouge. Dans le domaine de fréquences précisé ci-dessus, la susceptibilité du second ordre s'écrit :

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\Omega, \omega) = \chi_{ijkE}^{(2)}(\Omega, \omega) + \chi_{ijkH}^{(2)}(\Omega, \omega) \quad (IV.01)$$

où $\chi_{ijkE}^{(2)}$ & $\chi_{ijkH}^{(2)}$ sont données par (I.28a) & (I.33) respectivement.

Quand ω_2 se trouve dans la région des transitions électroniques, on doit s'attendre à ce que la structure détaillée de la densité conjointe d'états électroniques entre bande de valence et bande de conduction joue un rôle dominant et qu'elle se manifeste d'une manière déterminante dans le comportement du terme hybride $\chi_{ijkH}^{(2)}(\Omega, \omega)$ comme c'est le cas aussi pour le terme électronique $\chi_{ijkE}^{(2)}(\Omega, \omega)$. Ce comportement

de $\chi_{ijkH}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ est fort complexe, même pour une structure simple comme celle de la blende.

Une situation particulièrement intéressante est celle où ω se trouve en-dessous du seuil des transitions électroniques, mais bien au-dessus du domaine des fréquences optiques du réseau : $\min(E_e - E_{eo}) \gg \omega \gg \max \omega_\sigma$. Alors, on peut négliger la dispersion dans les quantités $\chi_{ijkE}^{(2)}(\Omega, \omega)$ & $f_{ij, \sigma}(\Omega, \omega)$ et supposer les fréquences ω, Ω & $\omega + \Omega$ égales à zéro dans leurs expressions (I.28a) & (I.32) respectivement. Un simple calcul montre que pour $\omega_1 = \Omega < \omega_\sigma$, seul, le troisième terme dans l'expression (I.33) de $\chi_{ijkH}^{(2)}(\Omega, \omega)$ est important. La susceptibilité du second ordre dans ce domaine de fréquence s'écrit alors

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\Omega, 0) = \chi_{ijkE}^{(2)}(0, 0) + \chi_{ijkH}^{(2)}(\Omega, 0) \quad (IV.02)$$

où

$$\chi_{ijkH}^{(2)}(\Omega, 0) = N \sum_{\sigma} \frac{M_k^{(1)}(\sigma)}{\omega_\sigma^2 - \Omega^2} f_{ij, \sigma}(0, 0) \quad (IV.03)$$

$\chi_{ijkE}^{(2)}(0, 0)$ est le terme électronique étudié précédemment, N le nombre de cellules unité par unité de volume. L'expression (IV.02) montre le mode de dispersion de $\chi_{ijk}^{(2)}(\Omega, 0)$ près d'une résonance du réseau.

Quand Ω est bien en-dessous des fréquences du réseau, mais suffisamment élevé pour que l'on puisse négliger les effets de surface, on peut poser $\Omega \approx 0$ dans (IV.03) et l'on obtient

$$\chi_{ijk}^{(2)}(0, 0) = \chi_{ijkE}^{(2)}(0, 0) + \chi_{ijk}^{(2)}(0, 0) \quad (IV.04)$$

où

$$\chi_{ijkH}^{(2)}(0, 0) = N \sum_{\sigma} f_{ij, \sigma}^{(1)}(0, 0) \frac{M_k^{(1)}(\sigma)}{\omega_\sigma^2} \quad (IV.05)$$

Le coefficient (IV.04) décrit l'effet électrooptique linéaire ou effet Pockels. Les quantités qui figurent dans cette expression peuvent être mesurées expérimentalement par des méthodes indépendantes. Leurs valeurs peuvent être ensuite utilisées pour estimer (IV.04). Cette méthode a été appliquée par KAMINOW & JOHNSTON (1968) pour le calcul du coefficient décrivant l'effet électrooptique dans les composés ferroélectriques LiNbO_3 et LiTaO_3 et elle peut être étendue

à d'autres cristaux, en particulier à ceux ayant la structure de la blende (MARADDUDIN & BURSTEIN (1968)).

Cette méthode indirecte possède un grave inconvénient; elle ne permet de déterminer que la valeur absolue de $\chi_{ijkH}^{(2)}(0,0)$, or l'expérience permet maintenant de déterminer directement le signe de cette quantité par rapport à celui de $\chi_{ijkE}^{(2)}(0,0)$ (FAUST & HENRY (1966)). Dans ce chapitre, nous présentons un calcul plus direct (FLYTZANIS (1969)) du coefficient (IV.04) qui permet d'acquérir certaines informations sur le mécanisme qui donne lieu au terme hybride. Nous ne considérons que le cas des cristaux cubiques ayant la structure de la blende. Avant d'aborder le problème, nous donnons dans la section A un court rappel des propriétés optiques linéaires de ces cristaux dans l'infrarouge à l'aide des quantités macroscopiques. Dans la section B, nous présentons une justification de ce modèle à l'aide d'un modèle microscopique qui est une extension du modèle de PHILLIPS (1968) et nous calculons le coefficient électrooptique (IV.04). Dans la section C, nous comparons les résultats obtenus avec les valeurs expérimentales et nous discutons les approximations et limitations du modèle utilisé.

Dans la section D, finalement, nous présentons une discussion simplifiée du terme ionique (I.38) qui se manifeste et se superpose aux termes électronique & hybride quand deux au moins des fréquences ω_1 & $\omega_1 + \omega_2$ sont en-dessous des transitions du réseau. La discussion de ce terme n'a qu'un caractère qualitatif vu notre manque actuel de connaissance du potentiel anharmonique et du moment dipolaire du second ordre, les deux mécanismes qui interviennent dans le terme ionique.

A. PROPRIÉTÉS DANS L'INFRAROUGE DES CRISTAUX CUBIQUES; DESCRIPTION MACROSCOPIQUE

La structure électronique des composés semiconducteurs cubiques III-V et leurs propriétés diélectriques linéaires à des fréquences au-dessus des résonances du réseau ont été discutées dans le ch.II, sect.A. Seuls, les électrons contribuent dans ce domaine des fréquences. Pour des champs électromagnétiques de fréquences en-dessous des résonances du réseau, les champs se couplent avec les modes polaires de vibration du cristal et induisent des

déplacements aux ions suivant ces modes. Ces cristaux étant diatomiques, ils possèdent trois modes de vibration acoustique et trois modes de vibration optique; chacun de ces modes est caractérisé par son vecteur d'onde $\underline{q}$, sa fréquence $\omega_{\underline{q}\sigma}$, fonction de $\underline{q}$, et son vecteur de polarisation $\hat{e}(\frac{\underline{q}}{\sigma})$. Pour les trois modes acoustiques, $\omega_{\underline{q}\sigma}$ tend vers zéro avec $\underline{q}$ alors que pour les trois modes optiques $\omega_{\underline{q}\sigma}$ tend vers des valeurs finies que l'on appelle fréquences principales du cristal.

Une étude détaillée des propriétés optiques de ces composés près ou en-dessous des résonances du réseau nécessite en principe la solution complète du problème dynamique du réseau. Pourtant comme le champ électromagnétique ne se couple qu'avec les modes optiques de longueur d'onde grande par rapport aux dimensions de la maille, des simplifications considérables en résultent. En effet HUANG (1951) a montré que les propriétés optiques des cristaux cubiques à symétrie tétraédrale dans le domaine de fréquences en-dessous du seuil des transitions électroniques peuvent être décrites à l'aide des équations macroscopiques. Pour ce domaine de fréquences, $\underline{q}=0$ et les modes optiques correspondent à un déplacement uniforme d'un atome par rapport à l'autre dans une cellule-unité, le centre de gravité de celle-ci ne se déplaçant pas. Il s'avère que pour ces cristaux cubiques, le paramètre approprié pour décrire ce mouvement est le déplacement relatif des deux atomes d'une maille multiplié par la racine carrée de la masse effective par cellule-unité. Ces équations macroscopiques s'écrivent alors

$$\underline{\ddot{w}} = b_{11}\underline{w} + b_{12} \underline{E} \quad (\text{IV.06a})$$

$$\underline{P}^{(1)} = b_{21}\underline{w} + b_{22} \underline{E} \quad (\text{IV.06b})$$

où $\underline{P}^{(1)}$ & $\underline{E}$ sont la polarisation linéaire et le champ électrique tels qu'ils interviennent dans les équations de Maxwell, $\underline{w} = (\frac{M}{v})^{1/2}(\underline{u}_A - \underline{u}_B)$, $\underline{u}_i$ est le déplacement de l'atome $i = A, B$ de sa position d'équilibre, $M^{-1} = M_A^{-1} + M_B^{-1}$, M_i la masse atomique de l'atome $i = A, B$ (voir Tabl.II-1) et v le volume d'une maille soit $v = N^{-1}$ où N est le nombre de mailles par unité de volume. HUANG(1961) démontre que

.../

$$b_{12} = b_{21}$$

Pour des ondes électromagnétiques monochromatiques dont il sera toujours question ici, on a

$$\underline{E} = \underline{E}_0 e^{-i\Omega t}, \quad \underline{W} = \underline{W}_0 e^{-i\Omega t}, \quad \underline{P}^{(1)} = \underline{P}^{(1)} e^{-i\Omega t}$$

et par substitution dans (IV.06b), on obtient

$$-\Omega^2 \underline{W} = b_{11} \underline{W} + b_{12} \underline{E} \quad (\text{IV.07a})$$

$$\underline{P}^{(1)} = b_{21} \underline{W} + b_{22} \underline{E} \quad (\text{IV.07b})$$

on élimine $\underline{W}$ et on obtient

$$\underline{P}^{(1)} = \left(b_{22} + \frac{b_{12} b_{21}}{-b_{11} - \Omega^2} \right) \underline{E}$$

Par définition

$$\underline{D}_L = \underline{E} + 4\pi \underline{P}^{(1)} = \epsilon \underline{E}$$

et on obtient

$$\epsilon = 1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{21} b_{12}}{-b_{11} - \Omega^2}$$

soit

$$\epsilon = \epsilon_\alpha + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\alpha}{1 - \left(\frac{\Omega}{\Omega_0}\right)^2} \quad (\text{IV.08})$$

puisque pour $\Omega \rightarrow 0$ $\epsilon = \epsilon_0$

et pour $\Omega \rightarrow \infty$ $\epsilon = \epsilon_\alpha$

où par α on entend une fréquence au-dessus des transitions du réseau mais en-dessous du seuil des transitions électroniques. De l'expression (IV.08) on obtient

$$b_{11} = -\Omega_0^2 \quad (\text{IV.09a})$$

$$b_{12} = b_{21} = \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\alpha}{4\pi}\right)^{1/2} \Omega_0 \quad (\text{IV.09b})$$

$$b_{22} = \frac{\epsilon_\alpha - 1}{4\pi} \quad (\text{IV.09c})$$

Cherchons maintenant les fréquences propres de vibration transversale et longitudinale; nous utiliserons les indices T & L respectivement pour repérer les quantités correspondantes. Ceci correspond à considérer les équations précédentes (IV.07a,b) en l'absence de champs électrique extérieurs. On démontre qu'à un mode de vibration transversale correspond un champ électrique E_T nul, soit

$$\underline{E}_T = 0$$

Par conséquent

$$\underline{P}_T^{(1)} = b_{21} \underline{W}_T = N e_T^* \underline{u}_T \quad (\text{IV.10})$$

où $\underline{u}_T = (NM)^{-1} \underline{W}_T$ et cette relation constitue aussi la définition de la charge effective transversale macroscopique e_T^* . L'équation de mouvement s'écrit

$$\ddot{\underline{W}}_T + \Omega_T^2 \underline{W}_T = 0 \quad (\text{IV.11})$$

où $\Omega_T = \Omega_O$ est la fréquence principale de vibration transversale.

Aux ondes de polarisation longitudinale par contre, on démontre qu'il y a un champ électrique macroscopique

$$\underline{E}_L = -4\pi \underline{P}_L^{(1)}$$

et par conséquent

$$\underline{P}_L^{(1)} = b_{21} \underline{W}_L - 4\pi b_{22} \underline{P}_L^{(1)}$$

soit

$$\underline{P}_L^{(1)} = \frac{b_{21}}{1+4\pi b_{22}} \underline{W}_L = N \frac{e_T^*}{\epsilon_\alpha} \underline{u}_L = N e_{L-L}^* \underline{u}_L \quad (\text{IV.12})$$

qui constitue une définition de la charge effective longitudinale macroscopique (ou de Callen) $e_L^* = e_T^* / \epsilon_\alpha$. L'équation de mouvement s'écrit

$$\ddot{\underline{W}}_L = -\Omega_{O-L}^2 \underline{W}_L - 4\pi b_{12} \underline{P}_L^{(1)} = \left(\frac{\epsilon_O}{\epsilon_\alpha}\right) \Omega_{O-L}^2 \underline{W}_L$$

soit

$$\ddot{\underline{W}}_L + \Omega_{L-L}^2 \underline{W}_L = 0 \quad (\text{IV.13})$$

où

$$\Omega_L = \left(\frac{\epsilon_O}{\epsilon_\alpha}\right)^{1/2} \Omega_T \quad (\text{IV.14})$$

est la fréquence de vibration longitudinale; (IV.14) est la relation de LYDDANE-SACHS-TELLER (1941).

Les équations précédentes sont macroscopiques et non pas dérivées d'un modèle microscopique concernant la structure électronique des cristaux cubiques. Dans la section B de ce chapitre, nous donnerons une justification analogue de ces équations pour les cristaux cubiques covalents de la structure de la blende à l'aide d'un modèle microscopique qui nous permettra d'obtenir des relations entre les quantités macroscopiques et les paramètres du modèle microscopique. La quantité macroscopique d'intérêt pour nous est en fait le coefficient $\chi_{E0}^{(2)}$ qui décrit l'effet électrooptique linéaire (ou effet Pockels) dans ces composés, c'est-à-dire le changement de l'indice de réfraction ou plutôt de permittivité du tenseur (aux fréquences optiques) du cristal induit par un champ électrique statique, le terme proportionnel au champ électrique dans ce changement étant le plus important pour un cristal sans centre d'inversion. La tradition s'est établie de considérer le changement de l'inverse du carré de l'indice de réfraction qui est directement lié à l'ellipsoïde des indices. Ce changement induit par un champ E est

$$\delta \underline{n}^{-2} = \underline{r} \underline{E} \quad (\text{IV.15})$$

soit explicitement

$$\delta n_{ij}^2 = - n_{im}^2 r_{mn,k} n_{nj}^2 E_k$$

En termes de constante diélectrique, cette expression s'écrit

$$\epsilon_{ij}^{-1} = (\epsilon_{ij}^0)^{-1} + r_{ijk} E_k \quad (\text{IV.16})$$

Pour les cristaux ayant la structure de la blende r a une seule composante indépendante qu'on désignera par r .

La quantité r qui est un tenseur du troisième ordre avec la dimension de l'inverse d'un champ électrique est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-8} \text{ u.é.s.}$ pour les composés semiconducteurs ayant la structure de la blende (KAMINOV (1966)) alors que pour les composés ferroélectriques, elle est de l'ordre de $30 \cdot 10^{-8} \text{ u.é.s.}$ En réalité, la quantité importante est plutôt $n_i^2 n_j^2 r$; et celle-ci pour les composés semiconducteurs à cause des facteurs $n_i^2 n_j^2 \approx \epsilon_\alpha^2$ possède des valeurs bien supérieures à celles pour les composés ferroélectriques de manière que l'étude de l'effet électrooptique dans les premiers présente un intérêt aussi bien pratique que

théorique. Cette présentation traditionnelle de l'effet électrooptique masque le caractère essentiel du phénomène. Il est bien évident comme dit précédemment que l'effet électrooptique est un effet nonlinéaire du second ordre et comme tel il convient plutôt de le traiter dans le cadre de la théorie de la polarisation du second ordre dont l'expression générale a été donnée dans le ch.I en termes des susceptibilités du second ordre.

L'effet électrooptique peut être considéré alors comme la polarisation du second ordre

$$\underline{P}^{(2)} = \underline{\chi}_{E0}^{(2)} E_{\omega} E_{\Omega} \quad (IV.17)$$

induite dans le cristal par un champ optique E_{ω} de fréquence bien en-dessous du seuil des transitions électroniques mais au-dessus des transitions du réseau et par un champ E_{Ω} de fréquence inférieure aux fréquences du réseau. Pour la famille de composés III-V ayant la structure de la blende, le tenseur $\chi_{E0}^{(2)}$ a une seule composante indépendante que l'on désignera tout simplement par $\chi_{E0}^{(2)+}$; cette polarisation (IV.17) consiste en deux parties

$$\underline{P}^{(2)} = \underline{P}_E^{(2)} + \underline{P}_H^{(2)} \quad (IV.18)$$

En effet, sous l'action du champ électromagnétique "statique" E_{Ω} , les atomes subissent des déplacements $\underline{U}_i = e_T^* E_{\Omega} / M_i \Omega_T^2$ suivant le mode optique transversal; la distribution électronique d'une cellule unité du cristal est déterminée surtout par les positions relatives des atomes dans une cellule et par conséquent ces déplacements $\underline{U}_i$ des ions induisent une distorsion des images électroniques. Cette déformation de courte portée ensemble avec le champ optique E sont responsables de la contribution hybride, $\underline{P}_H^{(2)}$, à la polarisation $\underline{P}^{(2)}$. A cette contribution hybride s'ajoute la contribution $\underline{P}_E^{(2)}$ due au couplage direct des électrons avec les champs électriques E_{ω} & E_{Ω} le réseau étant supposé rigide. Il s'agit en fait des champs effectifs qui tiennent déjà compte des interactions à longue portée.

† en termes de tenseur $\underline{r}$ défini par (V.16) nous avons

.../

$$r = - \frac{4\pi}{\epsilon_{\alpha}} \chi_{E0}^{(2)}$$

Les forces de courte portée induites par la déformation de la cellule unité sont également à l'origine des valeurs effectives des charges e_T^* dans les cristaux ioniques et covalents telles qu'elles sont mesurées par absorption infrarouge en plus de la renormalisation de ces quantités par l'interaction à longue portée. En effet, dans les cristaux cubiques ioniques ayant la structure du NaCl, les charges effectives e_T^* sont bien différentes des charges formelles des ions constituants, telles qu'elles leur sont attribuées lors d'un calcul d'énergie de cohésion du cristal. Dans un tel calcul, on leur attribue les charges $Q_i = \pm e$ où e est la charge unité de l'électron. En utilisant le modèle simple classique d'un cristal ionique cubique, SZIGETI (1949) a établi la relation

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \frac{4 \pi N e_T^{*2}}{M \Omega_T^2} = \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \frac{4 \pi N}{M \Omega_T^2} (sQ)^2$$

où le paramètre s a été introduit pour tenir compte du fait que les valeurs expérimentales ne satisfaisaient pas cette relation pour $s = 1$, et cet effet a été attribué aux interactions à courte portée bien distinctes de celles à longue portée incluses dans le facteur $\left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2$. Pour les cristaux cubiques ioniques, on peut tenir compte de cet effet en supposant que les forces à courte portée induisent un dipôle électronique $\underline{P}_H^{(1)}$ par maille qui s'ajoute au dipôle dû au déplacement rigide des charges Q des ions et au dipôle électronique dû au couplage direct des électrons avec le champ E_Ω . On s'attend à ce que ceci soit d'autant plus justifié pour les cristaux covalents que les images électroniques sont plus déformables que dans les cristaux ioniques. Puisque les mêmes mécanismes donnent lieu à $\underline{P}_H^{(1)}$ & $\underline{P}_H^{(2)}$, nous devons considérer ces deux quantités parallèlement.

Comme on vient de le dire dans un paragraphe précédent, les équations de HUANG ainsi que les paramètres qui y figurent sont macroscopiques et elles sont indépendantes de toute hypothèse ou modèle concernant la nature de la liaison électronique du cristal, qu'elle soit ionique ou covalente. HUANG (1951) a donné une justification de ces équations à l'aide d'un modèle microscopique pour un cristal ionique qui permet d'obtenir les expressions des coefficients qui y interviennent en termes des paramètres du modèle microscopique et de dériver des relations entre ceux-ci (SZIGETI (1949), FUROSAWA (1961), HAVINGA (1960)).

Ces paramètres microscopiques sont les charges des ions, leurs polarisabilités et les forces de rappel entre les différentes charges, le champ agissant sur les ions étant supposé donné par la formule de Lorentz.

Dans un cristal covalent comme GaAs, à cause du recouvrement des fonctions d'ondes, le modèle de Lorentz ne s'applique pas et la notion de la polarisabilité d'un ion n'est pas appropriée. En effet, comme nous l'avons vu dans le ch.II, sect.A, les électrons dans ces composés forment des liaisons. L'évidence expérimentale et le bon accord obtenu là pour les susceptibilités du second ordre dans le domaine de transparence du cristal justifient plutôt l'introduction de la notion de polarisabilité de liaison. Une méthode d'approche serait alors d'étudier le modèle moléculaire décrit dans le ch.II, Sect.A, pour le problème de la dynamique du réseau et le calcul du terme hybride. Une telle approche pour certains aspects du problème de la dynamique du réseau a été proposée par KOROL & TOLPYGO (1963) mais les expressions des différentes quantités en termes des orbitales moléculaires dérivées par ces auteurs sont fort compliquées et semblent dépendre d'une manière critique du choix des fonctions d'onde utilisées comme base. De plus, pour le calcul de la contribution électronique $\chi^{(2)}$, nous avons vu que ce modèle moléculaire était effectivement équivalent à des modèles microscopiques simples et nous allons passer directement au calcul de $\chi_{EO}^{(2)}$ avec un tel modèle simple.

Pour le terme purement électronique de la polarisation du second ordre, $P_E^{(2)} = \chi_E^{(2)} E_\omega E_\Omega$ dans les composés III-V, nous avons pu nous rendre compte des propriétés de $\chi_E^{(2)}$ en supposant que, seuls, contribuent à $\chi_E^{(2)}$ les électrons de valence effectivement localisés sur des liaisons entre atomes voisins du réseau. Il est évident que ces mêmes électrons de valence qui reflètent la structure du réseau seront aussi les plus perturbés par les forces dues aux déplacements des ions et par conséquent ils seront prépondérants dans le calcul de $P_H^{(2)}$.

Une description simple de la distribution électronique de valence est celle donnée à l'aide du modèle diélectrique de PHILLIPS (1968) et présentée dans le chapitre III et appendice B. D'après ce modèle, deux charges positives Q_{III} & Q_V sont situées sur les sites atomiques III & V d'une cellule unité. Ces charges sont neutralisées par quatre charges négatives Q_C dites covalentes, situées

respectivement sur les quatre liaisons tétraédralement disposées autour de chaque atome. Nous supposons que ces charges sont ponctuelles en ce sens que toutes les quantités s'y référant seront calculées à un seul point de chacune de ces distributions de charge et nous supposons que toute la charge y est concentrée. La position de Q_c le long de l'axe de la liaison sera prise approximativement comme celle déterminée par la condition (PHILLIPS (1968), voir aussi appendice B)

$$V_{III}(R_{III}) = V_V(R_V) \quad (IV.20)$$

où $V_i(R)$ est le potentiel, supposé local, de l'atome $i = A, B$ dans la liaison et R_i est la distance de la charge Q_c à l'atome $i = III, V$. Dans le potentiel V_i on tient compte d'une manière globale des interactions avec d'autres sites.

Ce modèle a été utilisé pour le calcul de la contribution purement électronique $\chi_E^{(2)}$ en excellent accord avec l'expérience (FLYTZANIS (1968), LEVINE (1969)). Ces modèles diffèrent par la manière d'interpréter certains éléments de matrice qui interviennent dans le modèle de PHILLIPS et ont été présentés dans le chapitre III. Dans ce qui suit, nous utiliserons l'approche de LEVINE (1969) dont un court aperçu a été donné dans le ch. III. D'après celle-ci, $P_E^{(2)}$ est attribuée au mouvement anharmonique de la charge covalente Q_c sous l'action d'un champ électrique E , les deux atomes qui déterminent la position de la charge Q_c n'étant pas déplacés par le champ. Quand les atomes subissent des déplacements $\underline{u}_i$ induits par le couplage du champ électromagnétique E_Ω avec le mode optique transversal, le potentiel V qui agit sur les charges covalentes se modifie, le terme linéaire étant le plus important. C'est ce changement des potentiels linéaire aux déplacements et le champ E_ω qui donnent lieu à $P_H^{(2)}$. Nous étendons l'approche de LEVINE (1969) pour calculer cette contribution (FLYTZANIS (1969)).

Nous donnons d'abord une justification des équations macroscopiques de HUANG (1951) pour un cristal cubique covalent par un modèle microscopique incorporant les prescriptions de PHILLIPS (1968).

...

B. CALCUL DES COEFFICIENTS ELECTROOPTIQUES

MODELE MICROSCOPIQUE

Dans un cristal diatomique ayant la structure de la blende, e_T^* est un scalaire et $\chi_{EO}^{(2)}$ n'a qu'une seule composante que nous avons désignée par $\chi_{EO}^{(2)}$. Nous choisissons les directions des champs $\underline{E}_\omega$ & $\underline{E}_\Omega$ le long de l'axe cristallin 111. Ces champs, en modifiant la distribution des charges à l'intérieur de chaque cellule-unité, induisent des interactions mutuelles entre les charges des différentes cellules. Ces interactions mutuelles induites accompagnent et modifient l'action des champs macroscopiques. Pour simplifier, nous supposons que le champ agissant effectivement sur les charges d'une cellule-unité quelconque est un champ effectif uniforme $\underline{E}_{eff} = \underline{E} + \underline{L}\underline{P}$ où $\underline{E}$ est le champ électrique macroscopique & $\underline{L}\underline{P}$ est la composante matérielle du champ effectif due aux interactions mutuelles induites par $\underline{E}$; $\underline{L}$ est un facteur de Lorentz généralisé et $\underline{P}$ est la polarisation macroscopique induite par $\underline{E}$. Nous considérons d'abord la polarisation du milieu due au champ électrique de basse fréquence $\underline{E}$ que nous désignerons par statique. Avec un tel champ, les ions se déplacent par rapport à leur position d'équilibre. Ces déplacements perturbent la distribution électronique de valence à l'intérieur d'une cellule unité et donnent lieu à un moment dipolaire électronique $\underline{P}_H^{(1)}$ qui s'ajoute aux dipôles dus aux déplacements des charges ioniques et à celui dû à l'action directe du champ électrique effectif sur les électrons.

Nous avons alors

$$\underline{P}_\Omega^{(1)} = N(Q_{III}\underline{u}_{III}^T + Q_V\underline{u}_V^T + \underline{P}_H^{(1)}) + N\alpha_E(\underline{E}_\Omega + \underline{L}\underline{P}_\Omega^{(1)}) \quad (IV.21)$$

où α_E (II.22) est la polarisabilité électronique par cellule unité due à l'action d'un champ électrique uniforme; c'est la somme de polarisabilités des quatre liaisons tétraédrales et c'est un scalaire, N est le nombre de cellules unités par unité de volume. Pour un mode optique transversal, le centre de gravité de la cellule unité ne se déplace pas et ceci est traduit par

$$M_{III}\underline{u}_{III}^T + M_V\underline{u}_V^T = 0 \quad (IV.22)$$

On pose

$$\underline{u}^I = \underline{u}_{III}^T - \underline{u}_V^T \quad (IV.23)$$

le déplacement relatif des ions suivant le mode optique transversal, et on obtient

$$\underline{u}_{III}^T = - \frac{M_V}{M_{III} + M_V} \underline{u}^T \quad (IV.24a)$$

$$\underline{u}_V^T = \frac{M_{III}}{M_{III} + M_V} \underline{u}^T \quad (IV.24b)$$

Le dipole de déformation électronique $\underline{p}_H^{(1)}$ suit adiabatiquement les mouvements des ions et c'est une fonction unique de la configuration nucléaire. Par conséquent, il peut être développé en série des puissances des déplacements ioniques $\underline{u}_i^T$. Au premier ordre à ces déplacements et tenant compte de (IV.24a,b) on a

$$\underline{p}_H^{(1)} = Q_d \underline{u}^T \quad (IV.25)$$

où Q_d est une charge apparente de déformation électronique qui mesure aussi l'intensité de forces à courte portée. Après substitution de (IV.25) dans (IV.21) et réarrangement de certains termes dans cette dernière expression, on obtient

$$\underline{p}^{(1)} = NfQ_f \underline{u}^T + N\alpha_E f E_\Omega \quad (IV.26)$$

qui est identique à la deuxième équation macroscopique de HUANG (1951), équ. (V.07b) compte tenu de (IV.10) & (IV.09c) soit

$$\underline{p}^{(1)} = Ne_T^* \underline{u}^T + \frac{\epsilon_\infty^{-1}}{4\pi} E \quad (IV.27)$$

où $f = 1/(1 - LN\alpha_E)$ est le facteur du champ effectif (comp. (II.26)), $e_T^* = fQ_f$ et

$$Q_f = Q_R + Q_d = \frac{M}{M_{III}} (Q_{III} + Q_d) - \frac{M}{M_V} (Q_V - Q_d) \quad (IV.28)$$

Q_R est la charge ionique rigide par cellule unité du réseau. Son expression est

$$Q_R = \frac{M}{M_{III}} Q_{III} - \frac{M}{M_V} Q_V \quad (IV.29)$$

Dans e_T^* nous avons ainsi séparé les interactions à longue portée, qui renormalisent toutes les quantités des forces à courte portée et nous avons obtenu la modification de la charge ionique rigide Q_R par ces dernières.

La polarisation du second ordre d'après (IV.18) s'écrit

$$\underline{P}^{(2)} = \underline{P}_E^{(2)} + \underline{P}_H^{(2)} = \chi_E^{(2)} \underline{E}_\omega \underline{E}_\Omega + \underline{P}_H^{(2)} \quad (\text{IV.30})$$

soit, en exprimant $\chi_E^{(2)}$ en termes des polarisabilités du second ordre comme dans (II.28), on obtient

$$\underline{P}^{(2)} = Nf^3 \beta_E \underline{E}_\omega \underline{E}_\Omega + \underline{P}_H^{(2)} \quad (\text{IV.31})$$

où β_E est la polarisabilité électronique du second ordre par cellule unité pour des champs uniformes dirigés le long de l'axe cristallin 111 et les corrections dues au champ effectif ont été explicitement prises en considération dans le terme électronique.

Il s'agit maintenant d'obtenir une expression de $\underline{P}_H^{(2)}$ ainsi que de $\underline{P}_H^{(1)}$ en faisant intervenir explicitement la déformation des nuages électroniques par les déplacements des ions. Cette déformation est fortement non-uniforme sur une cellule unité. Elle est due au changement des potentiels ioniques qui déterminent la distribution électronique. Dans le modèle à charges ponctuelles, ce changement se reflète dans le changement des potentiels $V_i(R_i)$, $i = \text{III}, V$, qui déterminent la position d'équilibre des charges Q_c . Afin de simplifier le calcul et de garder en vue les facteurs les plus importants qui interviennent dans l'estimation de la polarisation à courte portée, on suppose la forme suivante pour les potentiels

$$V_i(R_i) = \frac{1}{4} \frac{Q_i}{R_i} f_{\text{TF}} \quad (\text{IV.32})$$

pour $i = \text{III}, V$, où f_{TF} est le facteur d'écran de Thomas-Fermi qu'on supposera approximativement constant lors des déplacements des ions. Cette forme est la plus simple pour représenter le potentiel avec effet d'écran d'un ion ponctuel (voir PHILLIPS (1969) p.52). Combinée avec (IV.20) cette forme de $V_i(R)$ détermine la position des charges covalentes Q_c sur l'axe AB. De plus, nous avons supposé implicitement que seul, le quart de la charge Q_i de chaque atome est effectif à l'intérieur de la liaison, les trois autres quarts étant neutralisés par les charges négatives des trois liaisons adjacentes; ceci tient compte d'une manière

.../

très approximative des interactions de répulsion entre charges covalentes dans une cellule unité et consiste à traiter les liaisons comme des molécules neutres. Avec ce choix des potentiels $V_i(R_i)$ le calcul du changement de ces potentiels à la position des charges covalentes dû aux déplacements ioniques $\underline{u}_i^T$ se réduit à celui d'un champ électrique

$$\underline{E}_d = C_d \underline{E}_\omega \quad (IV.33)$$

dû aux dipôles $\frac{1}{4} Q_{III} f_{TF} \underline{u}_{III}^T$ & $\frac{1}{4} Q_V f_{TF} \underline{u}_V^T$ et calculé à la position de la charge covalente. Nous nous intéressons uniquement au mouvement de la charge covalente le long de la liaison et par conséquent, nous avons besoin uniquement de la composante du champ $\underline{E}_d$ le long de la liaison. On obtient

$$C_d = \frac{512}{3\sqrt{3}} Q_c^3 \left(\frac{M}{M_{III}} Q_{III}^{-2} - \frac{M}{M_V} Q_V^{-2} \right) f_{TF} \frac{\epsilon_o - \epsilon_\infty}{4\pi e_T^*} \quad (IV.34)$$

Comme on vient de le dire, $\underline{E}_d$ induit $\underline{P}_H^{(1)}$: on peut alors écrire

$$\underline{P}_H^{(1)} = \alpha_E \underline{E}_d \quad (IV.35)$$

et l'expression (IV.26) après réarrangement des termes, devient maintenant

$$\underline{P}^{(1)} = N f Q_f \underline{u}^T + N \alpha_E (1 + C_d) f \underline{E} \quad (IV.36)$$

Ce même champ supplémentaire $\underline{E}_d = C_d \underline{E}_\omega$ ensemble avec le champ optique $\underline{E}_\omega$ induisent le terme hybride $\underline{P}_H^{(2)}$. Puisqu'il s'agit des champs électriques par analogie avec (IV.35) on peut exprimer $\underline{P}_H^{(2)}$ en termes de β_E de la même manière que $\underline{P}_E^{(2)}$. Tenant compte des facteurs de champ local, on obtient

$$\begin{aligned} \underline{P}^{(2)} &= N f^3 \beta_E (1 + C_d) \underline{E}_\omega \underline{E}_\Omega = \chi_E^{(2)} (1 + C_d) \underline{E}_\omega \underline{E}_\Omega \\ &= \chi_{EO}^{(2)} \underline{E}_\omega \underline{E}_\Omega \end{aligned} \quad (IV.37)$$

Soit

$$\chi_{EO}^{(2)} = \chi_E^{(2)} (1 + C_d) \quad (IV.38)$$

Nous avons exprimé le coefficient électrooptique $\chi_{EO}^{(2)}$ en termes de la susceptibilité du second ordre $\chi_E^{(2)}$ du coefficient C_d qui donne une mesure de l'intensité des forces à courte portée.

Avec le modèle à charges ponctuelles utilisé ci-dessus, par comparaison entre (V.25) & (V.35), on obtient que la relation suivante existe entre C_d & Q_d :

$$C_d = \frac{Q_d}{Q_f} \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_\infty - 1} \quad (\text{IV.39})$$

Cette expression qui ne contient plus explicitement le facteur de champ local permet de déterminer le signe de C_d par rapport à celui de Q_d & Q_f .

Une fois C_d calculé par (IV.34), $\chi_{EO}^{(2)}$ peut être calculé par (IV.38) en utilisant les valeurs expérimentales ou théoriques de $\chi_E^{(2)}$. A remarquer que $\chi_E^{(2)}$ se rapporte ici à la génération de la somme de deux fréquences et non à la génération de la seconde harmonique.

De même, une fois Q_d calculé par (IV.39), Q_f se calcule par (IV.28) et un facteur de champ local, f , peut être déterminé en exigeant que $e_T^* = fQ_f$ soit égal à sa valeur expérimentale. Les valeurs expérimentales de ϵ_0 & e_T^* sont données dans le tableau IV-1. Ces valeurs de f doivent être prises plutôt comme des estimations grossières des corrections de champ local que comme la valeur exacte du champ local. Car, étant donné la non-uniformité de la distribution réelle de la charge électronique, ce champ varie rapidement et d'une manière très compliquée sur la cellule unité.

Les charges Q_{III} & Q_V ont été prises égales à $\epsilon_\infty e_{III}$ & $\epsilon_\infty e_V$ respectivement où e_{III} & e_V sont légèrement différentes des charges de valence avec effet d'écran calculées par PHILLIPS (1968) et supposées indépendantes de l'environnement cristallin de l'ion (voir appendice B). Leurs valeurs sont données dans le tableau IV-2.

.../

TABLEAU IV-1

DONNEES CONCERNANT LES PROPRIETES OPTIQUES
DANS L'INFRAROUGE DES COMPOSES III-V

Composé	ϵ_0	e_T^* (u.a.)	Ω_T (cm^{-1})
InSb	17.88	2.5	185
InAs	14.55	2.6	218
InP	12.37	2.5	307
GaSb	15.69	1.8	231
GaAs	13.13	2.2	273
GaP	10.18	2.0	366

TABLEAU IV-2

CHARGES MICROSCOPIQUES DE VALENCE
(PHILLIPS(1968))

Elément	In	Ga	Sb	As	P
e_i (u.a.)	0.13	0.18	0.40	0.55	0.74

C. RESULTATS, DISCUSSION

1. Comparaison avec les résultats expérimentaux

Les résultats du calcul de C_d & f pour les composés InSb, InAs, InP, GaSb, GaAs, GaP, sont présentés dans le tableau IV.3. Les valeurs du facteur de champ local, f , obtenues par ce modèle simple microscopique sont en général inférieures aux valeurs correspondant à la correction complète de Lorentz, $f_L = \frac{1}{3}(\epsilon_\infty + 2)$ mais elles sont supérieures à l'unité. Elles sont approximativement en accord avec les

...

valeurs de ce facteur, obtenues par le modèle moléculaire dans le ch.II. Les remarques faites sont d'ailleurs valables dans le contexte actuel. En fait, les quantités importantes sont les charges apparentes $e_f^* = fQ_f$, $e_L^* = fQ_L$ & $e_d^* = fQ_d$, avec $e_T^* = e_L^* + e_d^*$.

La seule valeur expérimentale existant pour C est celle obtenue par l'expérience de FAUST HENRY (1966) dans le GaP. Ces auteurs ont étudié la dispersion de la susceptibilité du second ordre $\chi_{ijk}^{(2)}(\Omega, 0)$ pour des fréquences Ω (IV.03) près de la résonance infrarouge du cristal, l'autre fréquence désignée par 0 étant bien au-dessus de celle-ci mais en-dessous du seuil des transitions électroniques. Ils obtinrent que les valeurs expérimentales pouvaient se représenter en très bonne approximation par la relation

$$\chi^{(2)} = \chi_E^{(2)} \left(1 + \frac{C}{1 - \left(\frac{\Omega}{\Omega_T} \right)^2} \right) \quad (IV.40)$$

Pour Ω bien en-dessous de Ω_T , on obtient $\chi_E^{(2)}(1+C)$ qui est à comparer avec l'expression (IV.38). La valeur expérimentale de C est donnée dans le tableau IV.3.

TABLEAU IV-3

VALEURS CALCULEES DU COEFFICIENT DE FAUST-HENRY $C = (\chi_{EO}^{(2)} - \chi_E^{(2)}) / \chi_E^{(2)}$ et DU FACTEUR DE CHAMP EFFECTIF f.

Composé		InSb	InAs	InP	GaSb	GaAs	GaP
C:	Calc.	-0.36	-0.61	-0.52	-0.21	-0.55	-0.51
	exp.					-0.60 ^(b)	-0.53 ^(a)
f:		3.8	2.3	1.3	6.	3.	1.7

a) Voir FAUST, W.L., C.H.HENRY, (1966) Phys.Rev.Lett.17, 1265

b) Voir JONSTON, W.D. & I.P.KAMINOW (1969) Phys.Rev. 188, 1209

.../

L'accord entre la valeur expérimentale et la valeur calculée est bon aussi bien du point de vue grandeur que signe. Pour les autres composés, il n'existe pas pareille étude. La valeur mesurée de C pour GaAs et indiquée dans le tableau a été obtenue par KAMINOW & JOHNSTON (1970) en comparant les valeurs expérimentales de $\chi_{EO}^{(2)}$ & $\chi_E^{(2)}$ pour ce composé. De nouveau, l'accord est très bon. Le calcul a donné que C_d est négatif pour tous les composés considérés; Q_f a été trouvé négatif alors que Q_d est positif. A cause du fait que C_d & Q_d sont des quantités induites par le réseau, elles possèdent le mode caractéristique de dispersion près de Ω_T pour des fréquences Ω près de Ω_T et une étude systématique de la dispersion de $\chi_{ijk}^{(2)}(\Omega, 0)$ près de Ω_T analogue à celle conduite par FAUST & HENRY (1966) combinée avec la relation (IV.) permettra d'obtenir certaines informations sur Q_d qu'on ne peut pas obtenir autrement par absorption infrarouge puisque Q_d ne peut pas être séparé de la composante ionique rigide Q_R .

2. Composés II-VI & I-VII

Ce même modèle de calcul peut être utilisé pour les composés II-VI comme ZnS. A cause de l'existence de caractère ionique aussi bien que covalent dans ces composés, des interactions supplémentaires doivent être introduites qui vont invalider les simples considérations avancées précédemment. Pour les composés I-VII comme CuCl par contre, la liaison ionique semble prédominante et un modèle de couches analogue à celui utilisé pour ces cristaux ioniques du type NaCl peut être plus adéquat. L'interaction à courte portée dans ce cas est due aux répulsions entre couches électroniques remplies. On peut prendre alors $Q_I = -Q_{VII} = e$ dans (IV.28). De plus, le champ local f peut être pris égal à $f_L = \frac{\epsilon_\infty + 2}{3}$ dans ce cas; alors Q_f devient identique à la charge de Szigeti e_s^* . La relation (IV.35) est toujours valable puisque on peut toujours définir un champ électrique équivalent à partir de (IV.35) en tenant compte de (IV.25);

...

le fait que $e_s = Q_f$ soit plus grand que 1' unité pour ce composé (SZIGETI(1949)) $e_s^* = 1.2e$, semble indiquer que pour ce composé C_d est positif et approximativement égal à 0.2. Des récents mesures de e_T^* pour CuCl par PINCUK (BURSTEIN(1969))[†] semblent plutôt indiquer que $e_T^* = -\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} e_s^* = 1.2e$ et par conséquent e_s^* est bien plus petit que 1' unité. La relation (IV.39) montre alors que C_d est négatif et de 1' ordre de -0.3. Il n' y a pas pour le moment de mesures de C pour ce composé.

Une approche différente a été utilisée par KELLY(1966) pour le calcul de $\chi_{EO}^{(2)}$ dans CuCl et ZnS. Cet auteur suppose une liaison purement ionique et généralise le modèle classique de cristal ionique de HUANG en introduisant des interactions entre ions jusqu' aux voisins du dixième ordre. Dans notre calcul, nous avons bien tenu compte du fait que $p_H^{(2)}$ ainsi que $p_H^{(1)}$ sont d' origine électronique et sont dus au couplage des déplacements ioniques et de la polarisation électronique des liaisons; ils sont dus aux changements du potentiel qui agit sur les électrons à l' intérieur d' une liaison.

3. Discussion

Le calcul de $\chi_{EO}^{(2)}$ présenté ci-dessus comporte un certain nombre de simplifications et d' approximations dont les plus graves sont 1' emploi des charges ponctuelles pour le calcul des forces à courte portée et 1' hypothèse de 1' uniformité de celles-ci et du champ local. On peut remédier à ceci par 1' utilisation des modèles de couches (voir par exemple DICK(1965)) ou par un traitement quantique. La question qui se pose alors est comment ce modèle simple se compare avec un traitement plus rigoureux et dans quelle mesure il peut s' appliquer à d' autres cristaux plus complexes.

Un tel traitement de $\chi_{EO}^{(2)}$ doit procéder à partir du hamiltonien total du système, II.08. Pour simplifier considérons plutôt le hamiltonien effectif d' une liaison dont 1' expression est donnée dans 1' appendice B, B.10, et où les interactions entre charges sont groupées en interactions à courte portée et interactions à longue portée. Le système est soumis à 1' action de deux champs électriques E_Ω et E_ω . Au cours d' une vibration transversale optique

[†] BURSTEIN, E. 1969, communication privée

induite par le couplage polaire entre phonon optique et le champ $\underline{E}_\Omega$ les atomes se déplacent de leur position d'équilibre de quantités $\underline{u}_i^T$ et le hamiltonien B.10 qui détermine la distribution électronique à l'équilibre d'une liaison se modifie d'une quantité $V(\underline{u}^T)$; à ceci il faut ajouter le terme habituel de couplage direct entre les champs $\underline{E}_\Omega$ et $\underline{E}_\omega$ et les électrons que nous avons considéré dans le chapitre II, sect. B, à savoir $V(\underline{E}_\Omega + \underline{E}_\omega) = V(\underline{E}_\Omega) + V(\underline{E}_\omega)$. Cette modification $V(\underline{u}^T)$ se manifeste aux termes V_{e-n}^X , B.11a, B.11b et B.13, dans lesquels à part l'interaction ion-électron est incluse également l'interaction électron-électron entre liaisons; posons pour simplifier $V_{e-n}^X = -\frac{Z_X(R_{iX})}{R_{iX}} e^2$ où $Z_X(R_{iX})$ est une charge apparente que l'électron i voit à la distance R_{iX} de l'ion X . Pour des petits déplacements des ions, $V(\underline{u}^T)$ est de la forme

$$V(\underline{u}^T) = -Q_a \frac{\partial}{\partial Q_a} \sum_i \sum_X \frac{Z_X(R_{iX})}{R_{iX}} e^2 \quad (\text{IV.41})$$

où Q_a sont les amplitudes du mode optique.; pour les cristaux cubiques Q_a est identique à $\underline{u}^T$ à un facteur scalaire près mais pour d'autres cristaux les Q_a sont des fonctions linéaires des déplacements $\underline{u}_i^T$ des ions. L'expression (IV.41) est linéaire en $\underline{E}_\Omega$. La perturbation totale $V(\underline{u}^T) + V(\underline{E}_\Omega) + V(\underline{E}_\omega)$ à laquelle sont soumis les électrons peut être traitée par la théorie des perturbations de la même manière que le terme $V(\underline{E})$ dans le chapitre II sect. B. En plus de termes considérés là nous aurons alors des termes croisés entre les différentes parties de la perturbation totale; de là on peut obtenir les expressions quantiques de $p_H^{(1)}$ et $p_H^{(2)}$ où $V(\underline{u}^T)$ figure une seule fois.

Cette présentation qualitative du traitement quantique permet d'apprécier les difficultés essentielles d'un calcul numérique de ces quantités: ce sont la détermination de $Z_X(R_{iX})$ et l'inclusion des forces à longue portée qui interviennent dans la détermination du champ qui agit effectivement sur les charges. Le modèle simple utilisé pour le calcul de ces quantités consiste alors à simplifier ce calcul en utilisant les approximations les plus plausibles à savoir que les charges $Z_X(R_{iX})$ sont assimilées à des charges ponctuelles et constantes et que le champ local est uniforme sur l'étendue d'une liaison.

La grandeur et la position des charges ponctuelles ont été déterminées par les relations IV.32 et IV.20 respectivement. Dans l'approximation des charges ponctuelles la modification du hamiltonien $V(\underline{u})$ donnée par l'expression (IV.41) est équivalente à l'énergie d'interaction d'un ensemble de dipôles avec les électrons, et a été représentée par le champ électrique uniforme $\underline{E}_d = C_d \underline{E}_\Omega$

Compte tenu de ce qui vient d'être dit un des mérites principaux du modèle simple utilisé pour le calcul de $\chi_{EO}^{(2)}$ réside dans le fait qu'il montre quels sont les facteurs et mécanismes essentiels qui déterminent $\chi_{EO}^{(2)}$ et en quels points un calcul plus rigoureux doit porter son effort.

A titre de mémoire on note que des études analogues mais dans un contexte bien différent ont été conduites dans les molécules (voir par exemple le calcul de MURRELL et POPL (1956) et l'étude critique de LIEHR (1958)).

L'application de ce modèle simple à d'autres cristaux de structure plus complexe et à plusieurs atomes par maille bien qu'en principe possible se heurte à des difficultés graves. Dans ces systèmes les interactions sont de nature bien plus compliquée que celles d'un cristal de structure de la blende; de plus il y a plusieurs modes optiques dont les amplitudes Q_a ne sont pas proportionnelles aux déplacements ioniques mais des fonctions linéaires de ceux-ci qui complique considérablement le calcul de C_d .

Notons finalement que l'approche de LEVINE (1969) utilisée pour le calcul de $\chi_E^{(2)}$ (voir chap. III, sect. C1) peut être étendue également au calcul tout au moins de la grandeur du terme hybride $\chi_H^{(2)}$. On se rappelle que l'on calcule $\chi_E^{(2)}$ par ce modèle en supposant que le champ électrique déplace la charge covalente de PHILLIPS (1968) d'une quantité Δr déterminé par la contrainte (III. 56); le déplacement de celui-ci de sa position d'équilibre modifie les rayons covalents r_A et r_B dont dépend la composante hétéropolaire C^{AB} de l'énergie E_g^{AB} (III.58 et III.57) mais la distance interatomique $R \approx r_A + r_B$ reste invariable. Le changement correspondant ΔC_{AB} de C_{AB} est donné par l'expression III. 59. La partie homopolaire E_h par contre de E_g^{AB} , III.57, ne change pas si on suppose qu'il dépend uniquement de $R = r_A + r_B$.

D' une manière analogue on peut procéder pour le calcul du terme hybride et supposer qu' un changement des rayons covalents intervient aussi quand les ions se déplacent des quantités u_A^T et u_B^T suivant le mode transversal optique; de plus la distance entre plus proches voisins $R = r_A + r_B$ va change maintenant. Par conséquent aussi bien la partie heteropolaire C_{AB} que la partie homopolaire E_h vont se modifier des quantités ΔC_{AB} et ΔE_h respectivement

---pour le calcul de ΔE_h on a besoin de son expression analytique en fonction de la distance interatomique R ; PHILLIPS (1969) a trouvé la loi empirique $E_h \sim R^{-2.45}$; de là on peut obtenir une expression de E_h en fonction du déplacement relatif de deux ions d' une maille,

---le changement ΔC_{AB} de C_{AB} pour des changements arbitraires Δr_A et Δr_B de r_A et r_B respectivement, est donné par l' expression

$$\Delta C_{AB} = C e^{-k_s R} \left(-\frac{Z_A}{r_A^2} \Delta r_A - \frac{Z_B}{r_B^2} \Delta r_B \right) e^2$$

Les changements des rayons covalents sont proportionnels au déplacement relatif $u^T = e_T^* E_Q / M \Omega_T^2$ mais leur détermination exacte exige une condition supplémentaire analogue à la contrainte III. qui permis de déterminer Δr ; de plus on doit connaître le signe de e_T^* . On peut supposer que lors des déplacements des ions suivant le mode optique les positions des charges covalentes ne changent pas. Une telle hypothèse a été utilisée par MARTIN(1969) qui a appliqué les prescriptions de PHILLIPS(1969) au calcul de courbes de dispersion des phonons dans Si. La position d' équilibre de la charge covalente le long de l' axe de la liaison peut être donnée par III.60 ou une autre condition (BORKMAN et al (1968)).

Ces deux changements des composantes de l' énergie E_g^{AB} modifient la constante diélectrique d' un terme proportionnel à u^T permettant ainsi de calculer le terme hybride. Nous ne donnons les résultats numériques avec cette approche. En fait les limitations de cette méthode semblent être les mêmes que celles du modèle utilisé dans la section B.

§ une justification tout au moins qualitative de cette loi empirique peut être donnée dans l' approximation d' unsöld par le modèle unidimensionnel considéré dans le chapitre III (comparer avec III.51)

D. TERME IONIQUE

La contribution ionique (I.38) à la susceptibilité du second ordre se manifeste et se superpose aux termes électroniques et hybrides quand deux au moins de fréquences ω_1 , ω_2 et $\omega_1 + \omega_2$ se trouvent en dessous des résonances du réseau. Elle consiste en deux termes (I.37) et (I.36) dûs aux deux mécanismes principaux d'interaction phonon-phonon, le moment dipolaire du second ordre et le potentiel anharmonique du réseau respectivement. Ces deux mécanismes sont d'ailleurs les modes principaux de relaxation des phonons dans les cristaux parfaits et déterminent la forme de raie de l'absorption infrarouge du réseau (voir par exemple SZIGETI(1960 et 1965) et GEICK(1965)) C'est à remarquer d'ailleurs que ces deux termes se manifestent différemment suivant la position des fréquences par rapport aux résonances du réseau; en effet une simple inspection de l'expression (I.38) montre que quand deux de fréquences sont en-dessous de Ω_T et la troisième au-dessus de celle-ci le terme dû au potentiel anharmonique est négligeable et seul le terme (I.37) contribue alors que quand tous les trois fréquences sont en-dessous de Ω_T les deux termes ensemble (I.36) et (I.27) contribuent à la susceptibilité du second ordre totale. Cette différence entre les deux mécanismes se rencontre d'ailleurs dans le problème de relaxation des phonons mentionné ci-dessus; en effet le mécanisme dû à $\Phi^{(3)}$ contribue au centre de la raie d'absorption infrarouge alors que $M^{(2)}$ aux ailes de celle-ci.

La connaissance actuelle de ces deux mécanismes est très limitée sinon inexistante. Une estimation grossière peut être faite pour les cristaux diatomiques ioniques à l'aide de la méthode décrite par BORN et HUANG(1954); une étude plus détaillée d'une telle estimation est donnée par NGUEN XUAN XINH (1966, Thèse Paris) Une estimation relative de ces deux mécanismes est donnée aussi par SZIGETI(1965) par une méthode différente (voir aussi GEICK(1965)). Nous concluons cette courte discussion du terme ionique par la remarque qu'une ^{étude} de ce terme peut donner des renseignements intéressants concernant le mode de relaxations des phonons dans les cristaux parfaits.

E. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté un calcul approché de la contribution hybride aux coefficients électrooptiques des composés III-V. La modification de l'interaction électron-ion par un phonon transversal optique a été explicitement considérée. Plus précisément, l'hypothèse a été avancée que les mêmes interactions à courte portée qui sont responsables pour la contribution électronique aux valeurs des charges effectives e_T^* telles qu'elles sont mesurées par absorption infrarouge sont aussi responsables pour le terme hybride dans le coefficient électrooptique. Cette hypothèse a permis d'établir une relation approchée entre le coefficient de Faust-Henry C et la composante dans la charge effective qui est due à la déformation des nuages électroniques par les déplacements des ions. Un traitement quantique ainsi qu'une extension de l'approche de Levine utilisée pour le calcul de la contribution électronique aux coefficients électrooptiques sont brièvement discutés et comparés au modèle précédent.

R E F E R E N C E S

- BORKMAN, R.F., G. SIMMONS et R.G. PARR, 1969 J. Chem. Phys. 50, 58
- BORN, M. et K. HUANG, 1954, Dynamical Theory of Crystal Lattices Oxford Press
- COCHRAN, W., 1961 Advances in Physics, 9, 387 et 10, 405
- DICK, B.G., 1965, dans Lattice Dynamics Edit. WALLIS, R.F. (Pergamon Press, N.Y.) p.159
- FAUST W.L. et C.H. HENRY, 1966, Phys. Rev. Lett. 17, 1265
- FLYTZANIS, C., 1969, Phys. Rev. Lett. 23, 1330
- GEICK, R. 1965, Phys. Rev. 138, A1495
- HAVINGA, E.E., 1960, Phys. Rev. 119, 1193
- HUANG, K. 1951, Proc. Roy. Soc. (London) A208, 352
- JOHNSTON, Jr, W.D. et I.P. KAMINOW, 1969, Phys. Rev., 188, 1209
- KAMINOW, I.P., 1966, dans Ferroelectricity, Proc. Symp. on Ferroelectricity, General Motors Research Labs (Elsevier Publ. Co., Inc. Houston, Texas)
- KAMINOW, I.P. et W.D. JOHNSTON, Jr, 1967, Phys. Rev., 160, 519
- KELLY, R. 1966, Phys. Rev., 151, 721
- KOROL, E.N. et K.B. TOLPYGO, 1964, Soviet Phys. -Solid state Phys. 5, 1597

- KUROSOWA, T. 1961, J. Phys. Soc. Japan, 16, 1298
- LEVINE, B.F., 1969, Phys. Rev. Lett. 22, 787
- LIEHR, A., 1958, Zeitschrift Naturforschung, 13a, 311
- LYDDANE, R.H., R.G. SACS et E. TELLER, 1941, Phys. Rev. 59, 673
- MARADDUDIN, A. et E. BURSTEIN, 1968, Proc. International Conf. of Semiconductors
Moscou, p. 1009
- MARTIN, R., 1969, Phys. Rev. 186, 871
- MURREL, J.N. et J.A. DOPLE, 1956, Proc. Phys. Soc. (London), A69, 245
- PHILLIPS, J.C., Phys. Rev. 166, 905 et Phys. Rev. Lett. 17, 1
- PHILLIPS, J.C. 1969, Covalent Bonding in Crystals Molecules and Polymers,
The University of Chicago Press
- SZIGETI, B. 1949, Trans. Far. Soc. 45, 155
- SZIGETI, B. 1959, Proc. Roy. Soc. (London), A252, 217
- SZIGETI, B. 1960, Proc. Roy. Soc. (London)
- SZIGETI, B. 1965, dans Lattice Dynamics, Edit. WALLIS, R.F. Pergamon Press; N.Y. p. 405

SUSCEPTIBILITES DU TROISIEME ORDRE DANS LES CRISTAUX DIELECTRIQUES PARFAITS

Dans les chapitres précédents, nous avons donné un aperçu des problèmes liés au calcul des susceptibilités du second ordre $\chi_{\equiv}^{(2)}$ dans le domaine de fréquences optiques en-dessous du seuil des transitions électroniques et des informations que l'on peut en tirer. Nous avons montré que cette quantité peut être soumise à un calcul rigoureux et reliée aux paramètres qui déterminent la structure électronique, statique et dynamique. Ces mêmes méthodes peuvent être étendues au calcul des susceptibilités du troisième ordre qui interviennent dans la description des phénomènes liés à la polarisation ternaire induite dans un milieu par la présence des trois champs électromagnétiques intenses. Celle-ci est définie par

$$\underline{P}^{(3)}(\underline{r}, t) = \chi_{\equiv}^{(3)} \underline{\mathcal{E}}(\underline{r}, t) \cdot \underline{\mathcal{E}}(\underline{r}, t) \underline{\mathcal{E}}(\underline{r}, t)$$

ou en introduisant les composantes de Fourier de $\underline{P}(\underline{r}, t)$ et $\underline{\mathcal{E}}(\underline{r}, t)$, on obtient

$$P_i^{(3)}(\omega_o, \underline{r}) = D \chi_{ijkl}^{(3)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) \quad (V.01)$$

nous avons gardé la dépendance en $\underline{r}$ pour indiquer que les phases des champs incidents ainsi que $\chi_{\equiv}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ déterminent $\underline{P}^{(3)}(\omega_o, \underline{r})$; D est un nombre entier introduit pour tenir compte des combinaisons des fréquences (voir MAKER & TERHUNE(1966)). Nous définissons aussi la polarisabilité macroscopique $\tilde{\gamma}$ d'un élément de volume v du cristal par la relation

$$\chi_{\equiv}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = \frac{1}{v} \tilde{\gamma}_{\equiv}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \quad (V.02)$$

Les coefficients $\chi_{\equiv}^{(3)}$ étant des tenseurs matériels, ils doivent être invariants par rapport aux opérations du groupe de symétrie ponctuelle du cristal. Ceci réduit considérablement le nombre de composantes indépendantes de $\chi_{\equiv}^{(3)}$. A la différence de $\chi_{\equiv}^{(2)}$ qui est identiquement nul pour les cristaux ayant un centre de symétrie d'inversion, $\chi_{\equiv}^{(3)}$ est toujours présent et

différent de zéro dans toutes les classes cristallines et offre ainsi la possibilité d'étudier des non-linéarités optiques dans les cristaux centro-symétriques.

La méthode utilisée dans le chapitre I pour obtenir l'expression générale de $\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ en termes des états quantiques du système noyaux-électrons dans l'approximation de BORN-OPPENHEIMER peut être étendue pour obtenir celle de $\chi^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ également. L'algèbre nécessaire étant lourde et la classe des phénomènes engendrés par (V.01) trop vaste, nous nous bornerons ici à indiquer le calcul de ces coefficients et son interprétation pour quelques combinaisons de fréquences limites.

Dans la section A, nous étudions la dispersion de $\chi^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ pour les fréquences bien en-dessous du seuil des transitions **électroniques**. Dans ce domaine des fréquences, la dispersion des susceptibilités due aux transitions virtuelles est négligeable et l'énergie et la polarisation peuvent être considérées comme dépendantes uniquement de la configuration nucléaire instantanée. Pour de petites déviations des noyaux de leurs positions d'équilibre, ces quantités peuvent être développées en séries des puissances des déplacements nucléaires. En présence des champs électromagnétiques, l'équation d'évolution des modes normaux en termes desquels sont exprimés les déplacements permet d'obtenir le comportement de $\chi^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ dans le domaine infra-rouge. Cette approche phénoménologique a été utilisée par GENKIN, FAIN & YASCHIN(1967) pour une étude analogue de $\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$; dans le domaine de fréquences considéré, celle-ci prédit le même comportement que l'approximation de BORN-OPPENHEIMER. Avec cette méthode phénoménologique, on obtient que $\chi^{(3)}$ a trois contributions que, par analogie avec $\chi^{(2)}$ on va désigner par électronique, ionique et hybride.

Dans le domaine de fréquences entre le seuil des transitions électroniques et les vibrations du réseau, les contributions ioniques et hybrides sont négligeables et seul, le terme électronique contribue à $\chi^{(3)}$. Ce coefficient décrit

par exemple la génération de la troisième harmonique ou des mélanges triples de fréquences dans le domaine de transparence du cristal. Le même coefficient intervient aussi dans l'effet Kerr et l'effet Franz-Keldysh. Dans ce domaine de fréquences, seuls les électrons liés de la bande de valence et les électrons de la bande de conduction contribuent à $\chi^{(3)}$. Pour des cristaux à grande résistivité, la deuxième contribution est négligeable par rapport à la première. Le calcul de celle-ci pour quelques semi-conducteurs cubiques (Si, Ge, GaAs and InAs) a été entrepris par différents auteurs mais un certain désaccord subsistait entre ces valeurs calculées et l'anisotropie spatiale de $\chi^{(3)}$. Dans la section B, nous présentons un calcul de cette quantité en utilisant le modèle moléculaire pour représenter la distribution électronique dans ces cristaux et nous montrons que ces difficultés disparaissent quand on utilise avec conséquence la notion de l'hyperpolarisabilité de liaisons. Le calcul de celle-ci est effectué par la méthode variationnelle et les corrections de champ local sont traitées par la méthode du chapitre II. Nous nous limitons au cas des semiconducteurs IV-IV et III-V et des cristaux ioniques cubiques.

A. DISPERSION DE LA POLARISABILITE DU TROISIEME ORDRE DANS L' INFRAROUGE

Nous nous intéressons au comportement de $\chi^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ d'un cristal parfait ou d'un groupe moléculaire dans le domaine des fréquences en-dessous du seuil des transitions électroniques, le système étant supposé en son état électronique fondamental. Dans ce domaine de fréquences, la dispersion des susceptibilités est due uniquement au mouvement des noyaux. La dérivation du mode de dispersion de $\chi^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ ou, c'est qui est équivalent, de $\tilde{\gamma}(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$, dans le domaine de fréquences mentionné ci-haut, n'est possible que si la relation entre champ macroscopique et champ effectif est d'abord établie. Ce point ne sera pas touché dans notre traitement mais une description macroscopique sera suivie où les corrections dites de champ local sont déjà incorporées formellement dans les grandeurs et paramètres introduits.

Dans l'esprit de l'approximation adiabatique, le mouvement des noyaux et son effet sur les propriétés optiques et diélectriques du système dans son

état électronique fondamental est décrit par un certain ensemble de grandeurs, fonctions des positions des noyaux, à savoir l' énergie potentielle effective $\Phi(\underline{X})$, le moment dipolaire du système, $\underline{M}(\underline{X})$, et les polarisabilités $\underline{\alpha}(\underline{X})$, $\underline{\beta}(\underline{X})$, $\underline{\gamma}(\underline{X})$,... où $\underline{X}$ désigne collectivement les positions des noyaux. Soit $\underline{X}_0$, la configuration d' équilibre du réseau. On s' intéressera pour des phénomènes liés à des petites déviations, $\underline{u}=\underline{X}-\underline{X}_0$, des noyaux de cette configuration d' équilibre et on supposera que les quantités $\Phi(\underline{X})$, $\underline{M}(\underline{X})$, $\underline{\alpha}(\underline{X})$, $\underline{\beta}(\underline{X})$,... peuvent être développées en séries des puissances de $\underline{u}$.

En l' absence des champs électromagnétiques macroscopiques, le mouvement des noyaux est décrit par le hamiltonien

$$\mathcal{H}(0) = \sum_{l,k} \frac{\{\underline{P}(\underline{k})\}^2}{2m_k} + \Phi(\underline{X}(\underline{k})).$$

où $\underline{P}(\underline{k})$ désigne le moment du noyau k dans la cellule l et de vecteur de position $\underline{X}(\underline{k})$.

En présence des champs électromagnétiques, l' énergie du système se modifie et devient

$$\mathcal{H}(\underline{\mathcal{E}}) = \mathcal{H}(0) - \underline{M}(\underline{X}) \cdot \underline{\mathcal{E}} - \frac{1}{2} \underline{\alpha}(\underline{X}) : \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} - \frac{1}{3} \underline{\beta}(\underline{X}) : \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} - \frac{1}{4} \underline{\gamma}(\underline{X}) : \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} \quad (V.03)$$

A cette densité d' énergie du système correspond une polarisation $\underline{P}$ donnée par

$$\underline{P} = - \frac{\partial \mathcal{H}(\underline{\mathcal{E}})}{\partial \underline{\mathcal{E}}} \quad (V.04)$$

Sous l' action des champs électromagnétiques, les noyaux se déplacent de leur position d' équilibre. Ces déplacements supposés petits peuvent être exprimés en termes d' amplitudes des modes, $Q(\frac{\underline{q}}{\sigma})$, $\underline{q}$ étant le vecteur d' onde de la branche $\underline{q}\sigma$. Dans le domaine de fréquences considéré, seuls les modes avec $\underline{q} \approx 0$ vont interagir avec les champs électromagnétiques. Nous désignons par Q_{σ} les amplitudes de ces modes et par ω_{σ} leurs fréquences. L' équation de mouvement d' un mode Q_{σ} est donnée par

$$\dot{P}_{\sigma} = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial Q_{\sigma}} \quad (V.05)$$

où P_{σ} est le moment conjugué à Q_{σ} . Développons (V.04) et (V.05) en séries des puissances d' amplitudes des modes normaux et gardons uniquement les modes avec

$q \approx 0$, les seuls à être affectés par la présence des champs électriques. Désignons par $\phi_{\sigma \dots \sigma_i}^{(i)}$, $\alpha_{ij}^{(1)}(\sigma, \dots \sigma_i), \dots$ les coefficients des développements de $\phi(X)$, $\alpha(X)$, $\dots$ respectivement et posons $\alpha_{ij}^{(0)} = \alpha_{ij}^E$, $\beta_{ijk}^{(0)} = \beta_{ijk}^E$, $\gamma_{ijkl}^{(0)} = \gamma_{ijkl}^E$ pour les termes constants; ces derniers sont les polarisabilités purement électroniques. La polarisation s'écrit alors

$$P_i = \sum_j M_j^{(1)}(\sigma) Q_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} M_{jk}^{(2)}(\sigma, \sigma') Q_j Q_k + \frac{1}{3!} \sum_{j,k,l} M_{jkl}^{(3)}(\sigma, \sigma', \sigma'') Q_j Q_k Q_l + \dots$$

$$= \sum_j M_j^{(1)}(\sigma) \mathcal{E}_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} M_{jk}^{(2)}(\sigma, \sigma') \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k + \frac{1}{3!} \sum_{j,k,l} M_{jkl}^{(3)}(\sigma, \sigma', \sigma'') \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k \mathcal{E}_l + \dots$$

$$+ \sum_j \beta_{ij}^{(1)}(\sigma) Q_j \mathcal{E}_i + \gamma_{ijk}^{(1)}(\sigma) Q_j \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k \quad (V.06)$$

de même l'équation de mouvement devient

$$\ddot{Q}_\sigma + \omega_\sigma^2 Q_\sigma + \Gamma_\sigma \dot{Q}_\sigma + \sum_{\sigma'} \Phi_{\sigma\sigma'}^{(3)} Q_{\sigma'} Q_\sigma + \sum_{\sigma''} \Phi_{\sigma\sigma''}^{(4)} Q_{\sigma''} Q_\sigma + \dots$$

$$= M_i^{(1)}(\sigma) \mathcal{E}_i + \frac{1}{2} \sum_{\sigma'} M_{i\sigma'}^{(2)}(\sigma, \sigma') Q_{\sigma'} \mathcal{E}_i + \frac{1}{3!} \sum_{\sigma', \sigma''} M_{i\sigma'\sigma''}^{(3)}(\sigma, \sigma', \sigma'') Q_{\sigma'} Q_{\sigma''} \mathcal{E}_i$$

$$+ \frac{1}{2} \alpha_{ij}^{(1)}(\sigma) \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j + \frac{1}{2} \sum_{\sigma'} \alpha_{ij}^{(2)}(\sigma, \sigma') Q_{\sigma'} \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j + \frac{1}{3} \beta_{ijk}^{(1)}(\sigma) \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k \quad (V.07)$$

Nous nous intéressons à cette partie de la polarisation P qui est cubique aux composantes des champs électriques, compte tenu de l'équation (V.07).

Nous résolvons cette équation par la méthode d'iteration qui permet d'obtenir une solution directement en séries de $\mathcal{E}$. On pose

$$Q_\sigma = Q_\sigma^{(1)} + Q_\sigma^{(2)} + Q_\sigma^{(3)} \quad (V.08)$$

où l'ordre d'iteration indique aussi la puissance correspondante de $\mathcal{E}$. Remplaçons (V.08) dans (V.07); nous obtenons

$$Q_\sigma^{(1)} = Q_\sigma^{(1)}(\omega_1) + Q_\sigma^{(1)}(\omega_2) + Q_\sigma^{(1)}(\omega_3)$$

$$Q_\sigma^{(2)} = Q_\sigma^{(2)}(\omega_1, \omega_2) + Q_\sigma^{(2)}(\omega_2, \omega_3) + Q_\sigma^{(2)}(\omega_3, \omega_1)$$

$$Q_\sigma^{(3)} = Q_\sigma^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$$

où

$$Q_\sigma^{(1)}(\omega) = \frac{M_j^{(1)}(\sigma) E_j(\omega)}{D(\omega_\sigma, \omega)}$$

$$Q_\sigma^{(2)}(\omega_s, \omega_t) = -\sum_{\sigma'} \Phi_{\sigma\sigma'}^{(3)} \frac{M_j^{(1)}(\sigma') M_k^{(1)}(\sigma'') E_j(\omega_s) E_k(\omega_t)}{D(\omega_\sigma, \omega_s) D(\omega_{\sigma'}, \omega_t) D(\omega_\sigma, \omega_s + \omega_t)} + \frac{1}{2} \frac{\alpha_{ijk}^{(1)} E_j(\omega_s) E_k(\omega_t)}{D(\omega_\sigma, \omega_s + \omega_t)}$$

$$+ \frac{1}{D(\omega_\sigma, \omega_s + \omega_t)} \left\{ \frac{M_j^{(2)}(\sigma, \sigma') M_k^{(1)}(\sigma')}{D(\omega_\sigma, \omega_s)} + \frac{M_j^{(1)}(\sigma) M_k^{(2)}(\sigma, \sigma')}{D(\omega_\sigma, \omega_t)} \right\}$$

$$Q_{\sigma}^{(3)}(\omega_s, \omega_t, \omega_r) = \frac{M_j^{(1)}(\sigma') M_k^{(1)}(\sigma'') M_l^{(1)}(\sigma''')}{D(\omega_{\sigma}, \omega_s + \omega_t + \omega_r) D(\omega_{\sigma'}, \omega_s) D(\omega_{\sigma''}, \omega_t) D(\omega_{\sigma'''}, \omega_r)}$$

$$+ \frac{i}{D(\omega_{\sigma}, \omega_s + \omega_t + \omega_r)} \{ S_j \{ \alpha_{jk}(\sigma, \sigma') \frac{M_l^{(1)}(\sigma'')}{D(\omega_{\sigma'}, \omega_s)} + \beta_{ikl}(\sigma) \}$$

$$- \frac{1}{D(\omega_{\sigma}, \omega_s + \omega_t + \omega_r)} \{ S_j \{ \bar{S}_{\sigma'} \{ \bar{S}_{\sigma''} \phi_{\sigma\sigma'\sigma''}^{(3)} \frac{M_l^{(1)}(\sigma''')}{D(\omega_{\sigma''}, \omega_t)} - M_l^{(2)}(\sigma, \sigma') \} q^{(2)}(\omega_s, \omega_t) \} \}$$

$$+ \frac{M_j^{(3)}(\sigma, \sigma', \sigma'') M_k^{(1)}(\sigma') M_l^{(1)}(\sigma'')}{D(\omega_{\sigma}, \omega_s + \omega_t + \omega_r) D(\omega_{\sigma'}, \omega_s) D(\omega_{\sigma''}, \omega_t)} \} E_j(\omega_s) E_k(\omega_t) E_l(\omega_r)$$

où $q_{\sigma}^{(2)}(\omega_s, \omega_t)$ est défini par $Q_{\sigma}^{(2)}(\omega_s, \omega_t) = q_{\sigma}^{(2)}(\omega_s, \omega_t) E_k(\omega_s) E_l(\omega_t)$, S_j désigne sommation également sur tous les autres termes obtenus par permutation des trois couples d'indices (j, ω_s) , (k, ω_t) et (l, ω_r) et $D(\omega_{\sigma}, \omega) = \omega_{\sigma}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_{\sigma}$ et Γ_{σ} est une constante qui décrit macroscopiquement la relaxation des phonons $q \approx 0$.

Compte tenu de (V.08) le terme cubique en E dans (V.06) s'écrit

$$P_i^{(3)} = \sum_{\sigma} M_i^{(1)}(\sigma) Q_{\sigma}^{(3)} + \sum_{\sigma, \sigma'} M_i^{(2)}(\sigma, \sigma') Q_{\sigma}^{(1)} Q_{\sigma'}^{(2)} + \sum_{\sigma} \alpha_{ij}^{(1)}(\sigma) Q_{\sigma}^{(2)} \epsilon_j$$

$$+ \frac{1}{3!} \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} M_i^{(3)}(\sigma, \sigma', \sigma'') Q_{\sigma}^{(1)} Q_{\sigma'}^{(1)} Q_{\sigma''}^{(1)} + \sum_{\sigma, \sigma'} \alpha_{ij}^{(2)}(\sigma, \sigma') Q_{\sigma}^{(1)} Q_{\sigma'}^{(1)} \epsilon_j$$

$$+ \sum_{\sigma} \alpha_{ijk}^{(1)}(\sigma) Q_{\sigma}^{(1)} \epsilon_j \epsilon_k + \gamma_{ijkl}^E \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l = \tilde{\gamma}_{ijkl} \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l$$

qui définit la polarisabilité macroscopique du troisième ordre $\tilde{\gamma}_{ijkl}$.

Après substitution des expressions de $Q_{\sigma}^{(1)}$, $Q_{\sigma}^{(2)}$, et $Q_{\sigma}^{(3)}$ dans (V.10) on obtient l'expression explicite de $\tilde{\gamma}$ dans le domaine de fréquences en-dessous du seuil des transitions électroniques. Nous ne reproduisons ici cette expression explicite de $\tilde{\gamma}$. On peut voir clairement à l'aide des expressions de $Q_{\sigma}^{(n)}$ et de quels sont les mécanismes qui contribuent dans les différentes régions du spectre des fréquences considéré. Dans un cristal de symétrie quelconque tous les mécanismes qui figurent dans cette expression en général. Ceci est en particulier vrai pour les cristaux ayant la symétrie de la blende comme GaAs. Pour les cristaux ayant la symétrie du diamant et du sel (NaCl) certaines simplifications importantes résultent à cause de la symétrie élevée du cristal. En effet

on peut démontrer que pour la structure du diamant $M^{(1)}(\epsilon)=0$; pas d'absorption infrarouge, alors que pour la structure du sel $M^{(2)}(\epsilon, \epsilon')=0$, $\phi_{\epsilon\epsilon''}^{(3)}=0$ et $\alpha_{ij}^{(1)}(\epsilon)=0$. Pour cette dernière structure la polarisabilité du troisième ordre s'écrit

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma}_{ijkl}^E = & \gamma_{ijkl}^E + S_4 \left\{ \sum_{\sigma, \sigma', \sigma'', \sigma'''} \phi_{\sigma\sigma'\sigma''\sigma'''}^{(4)} \frac{M_i^{(1)}(\sigma) M_j^{(1)}(\sigma') M_k^{(1)}(\sigma'') M_l^{(1)}(\sigma''')}{D(\omega_\epsilon, \omega_\sigma) D(\omega_{\epsilon'}, \omega_{\sigma'}) D(\omega_{\epsilon''}, \omega_{\sigma''}) D(\omega_{\epsilon'''}, \omega_{\sigma'''})} \right. \\ & + \frac{1}{3!} \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} \frac{M_i^{(3)}(\sigma, \sigma', \sigma'') M_j^{(1)}(\sigma) M_k^{(1)}(\sigma') M_l^{(1)}(\sigma'')}{D(\omega_\epsilon, \omega_\sigma) D(\omega_{\epsilon'}, \omega_{\sigma'}) D(\omega_{\epsilon''}, \omega_{\sigma''})} \\ & \left. + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \alpha_{ij}^{(2)}(\sigma, \sigma') \frac{M_k^{(1)}(\sigma) M_l^{(1)}(\sigma')}{D(\omega_\epsilon, \omega_\sigma) D(\omega_{\epsilon'}, \omega_{\sigma'})} + \frac{1}{3} \sum_{\sigma} \beta_{ijk}^{(1)} \frac{M_l^{(1)}(\sigma)}{D(\omega_\epsilon, \omega_\sigma)} \right\} \end{aligned}$$

où S_4 désigne sommation également sur tous les autres termes obtenus par permutation des quatre couples d'indices (i, ω_σ) , $(j, \omega_{\sigma'})$, $(k, \omega_{\sigma''})$ et $(l, \omega_{\sigma'''})$ où $-\omega_\sigma = (\omega_\epsilon + \omega_{\sigma'} + \omega_{\sigma''} + \omega_{\sigma'''})$

A l'aide de ces expressions de γ on peut obtenir en particulier les expressions du coefficient qui décrit l'effet électrooptique quadratique dans les deux classes de cristaux; c'est à dire le changement, quadratique à l'intensité d'un champ électrique statique, que subit la constante diélectrique à haute fréquence quand le cristal est placé dans ce champ. Son expression s'obtient en posant par exemple $\omega_1 = \omega$, $\omega_2 = \omega_3 = 0$ où ω est une fréquence dans le domaine de transparence du cristal. On rappelle que ces deux classes cristallines ne possèdent pas un effet électrooptique linéaire.

Dans la section qui suit nous étudierons la contribution purement électronique γ^E à la polarisabilité γ ; ce coefficient sera désigné par γ dans ce qui suit.

B - SUSCEPTIBILITES OPTIQUES DES SEMICONDUCTEURS III-V & IV-IV ET CRISTAUX

IONIQUES CUBIQUES : TERME ELECTRONIQUE

1) Introduction

Pour des fréquences supérieures aux vibrations intérieures, l'expression générale de $\chi^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ a été donnée par plusieurs auteurs aussi bien pour des électrons localisés comme c'est le cas dans les gaz et les cristaux ioniques (ARMSTRONG & al (1962)) que pour des électrons de Bloch comme c'est le cas dans les semiconducteurs ou les métaux (BUTCHER & McLEAN). Ce dernier formalisme en fait, est le seul indiqué quand il y a des électrons libres dans la bande de conduction, par exemple dans les semiconducteurs du type n ou les semiconducteurs intrinsèques à haute température ou quand une au moins des fréquences ω_i tombe dans le domaine des transitions électroniques. La structure détaillée des bandes de valence et de conduction et plus particulièrement la densité conjointe d'états entre ces deux bandes, joue alors un rôle prédominant dans le comportement de $\chi^{(3)}$.

Pour un semiconducteur, en général, aussi bien les électrons liés de la bande de valence que les électrons libres de conduction contribuent à $\chi^{(3)}$ en contraste avec $\chi^{(2)}$ où cette dernière contribution était nulle par la condition de symétrie par inversion de temps (BUTCHER & MAC LEAN (1963)).

Pour un semiconducteur intrinsèque à bande de valence remplie dans le domaine de transparence optique, la contribution des porteurs libres est nulle et comme uniquement des transitions virtuelles des électrons de valence entrent en jeu, la structure détaillée des bandes est sans importance, les propriétés diélectriques étant déterminées uniquement par la connaissance de la distribution de la densité électronique du cristal. Dans ce cas, il n'y a aucun critère qui favorise le choix d'un déterminant des fonctions de Bloch à celui d'un déterminant des fonctions localisées pour représenter la distribution de la densité électronique, les deux descriptions étant également valables. Pour le calcul

.../

de $\chi^{(2)}$ dans le chapitre II, ces mêmes arguments nous ont conduits à choisir le modèle à orbitales localisées pour représenter la distribution de la densité des électrons de valence dans un composé semiconducteur III-V. La contribution des électrons de couches profondes étant négligeable, le bon accord avec l'expérience obtenu avec ce modèle a confirmé son adéquation pour de telles considérations et nous allons utiliser ce même modèle pour l'étude et le calcul de $\chi^{(3)}$ dans ces mêmes composés ainsi que pour les semiconducteurs homopolaires IV-IV comme Si, Ge et Sn. Tout ce qui a été dit alors dans le chapitre II sect.A est valable, à savoir que les propriétés diélectriques de ces cristaux peuvent être attribuées aux réponses des liaisons au champ électrique extérieur et à leurs interactions mutuelles induites. Par analogie à $\chi^{(1)}$ & $\chi^{(2)}$ qui sont exprimées en termes des polarisabilités de liaison du premier & second ordre respectivement, $\chi^{(3)}$ sera également exprimé en termes des polarisabilités du troisième ordre de ces mêmes liaisons. Dans un tel modèle, la question du champ local doit être considérée avec soin pour obtenir l'expression finale de la susceptibilité macroscopique du troisième ordre, qui est la quantité accessible à l'expérience. Ce problème a déjà été discuté dans le chapitre II et la méthode utilisée là pour introduire le champ local peut être étendue aussi bien dans le cas de $\chi^{(3)}$. Nous utiliserons une version plus simplifiée de cette méthode.

2) Expression de la susceptibilité et Champ local

Comme pour le calcul de $\chi^{(2)}(0,0)$ considérons le réseau des liaisons placé dans un champ électrique $\underline{\mathcal{E}}$ et cherchons à obtenir l'expression de la polarisation macroscopique du troisième ordre

$$P_i^{(3)} = \chi_{ijkl}^{(3)} \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k \mathcal{E}_l \quad (V.15)$$

en termes des dipôles du troisième ordre induits sur les liaisons. Celles-ci répondent au champ effectif $\underline{\mathcal{F}}$ qui contient le champ $\underline{\mathcal{E}}$ ainsi que les interactions mutuelles induites entre les liaisons par la présence du champ $\underline{\mathcal{E}}$. La méthode

de la section B, ch.II peut être utilisée; il suffit pour cela de garder les termes de quatrième ordre dans tous les développements de l'énergie en série des puissances des composantes du champ $\underline{\mathcal{E}}$. Dans le cadre des approximations utilisées, cette méthode aboutissait à l'introduction d'un champ local

$$\underline{\mathcal{F}} = \underline{\mathcal{E}} + L\underline{P} \quad (V.16)$$

constant sur toute la liaison, $\underline{P}$ étant la polarisation totale induite dans le milieu.

Sous l'action de ce champ, l'énergie d'une liaison quelconque s'écrit

$$W(\underline{\mathcal{F}}) = W^{(0)} - \underline{P}^{(0)} \cdot \underline{\mathcal{F}} - \frac{1}{2} \underline{\alpha} \underline{\mathcal{F}} \underline{\mathcal{F}} - \frac{1}{3} \underline{\beta} \underline{\mathcal{F}} \underline{\mathcal{F}} \underline{\mathcal{F}} - \frac{1}{4!} \underline{\gamma} \underline{\mathcal{F}} \underline{\mathcal{F}} \underline{\mathcal{F}} \underline{\mathcal{F}} \quad (V.17)$$

Les quantités $W^{(0)}$, $\underline{P}^{(0)}$, $\underline{\alpha}$ & $\underline{\beta}$ ont été définies dans le chapitre II. Le coefficient $\underline{\gamma}$ est le tenseur de la polarisabilité du troisième ordre d'une liaison. La polarisation ternaire (V.15) induite dans le milieu est liée au dernier terme du développement (V.17).

Dans le domaine des fréquences considéré, son expression peut être obtenue par la théorie des perturbations stationnaires décrite dans l'appendice C. En présence du champ électrique $\underline{\mathcal{F}}$, le hamiltonien de la liaison, est

$$H = H^{(0)} + H' \quad (V.18)$$

où $H' = e \underline{r} \cdot \underline{\mathcal{F}}$, avec $\underline{r} = (x, y, z)$; H' est considéré comme une perturbation. La fonction d'onde $\psi_o^{(0)}$ & l'énergie $W_o^{(0)}$ de l'état fondamental se modifient et dans le cadre de la théorie des perturbations peuvent être écrites

$$\psi(\underline{\mathcal{F}}) = \psi_o^{(0)} + \psi_o^{(1)} + \psi_o^{(2)} + \psi_o^{(3)} + \psi_o^{(4)} \quad (V.19a)$$

$$W(\underline{\mathcal{F}}) = W_o^{(0)} + W_o^{(1)} + W_o^{(2)} + W_o^{(3)} + W_o^{(4)} \quad (V.19b)$$

où nous avons gardé des termes jusqu'au quatrième ordre inclus. $\psi(\underline{\mathcal{F}})$ & $W(\underline{\mathcal{F}})$.

étant respectivement fonction propre et énergie propre de (V.18), on a :

$$W(\underline{\mathcal{F}}) = \langle \psi(\underline{\mathcal{F}}) | H | \psi(\underline{\mathcal{F}}) \rangle = W_o^{(0)} + W_o^{(1)} + W_o^{(2)} + W_o^{(3)} + W_o^{(4)} \quad (V.20)$$

où nous avons gardé des termes jusqu'au quatrième ordre inclus.

Tenant compte de l'hermiticité de $H^{(0)}$ & H' , on obtient par identification des termes du même ordre en (V.17) & (V.20)

$$\begin{aligned} W_O^{(4)} &= -\frac{1}{4} \gamma_{\xi\xi\xi\xi} \\ &= 2\langle\psi^{(0)}|H^{(0)}|\psi^{(4)}\rangle + 2\langle\psi^{(3)}|H^{(0)}|\psi^{(1)}\rangle + \langle\psi^{(2)}|H^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle \\ &\quad + 2\langle\psi^{(3)}|H'|\psi^{(0)}\rangle + 2\langle\psi^{(2)}|H'|\psi^{(1)}\rangle \end{aligned} \quad (V.21)$$

Les autres termes ont été donnés dans le chapitre II.

Le tenseur $\gamma_{\xi\xi\xi\xi}$ étant du quatrième ordre, il a 81 composantes. Quand on néglige la dispersion, toutes les composantes $\gamma_{\kappa\lambda\mu\nu}$ obtenues par une permutation quelconque des indices $\{\kappa\lambda\mu\nu\}$ sont égales entre elles. Cette symétrie réduit leur nombre en 15. La symétrie axiale des liaisons considérées réduit ce nombre finalement en trois, $\gamma_{\xi\xi\xi\xi}$, $\gamma_{\xi\xi\zeta\zeta}$ & $\gamma_{\zeta\zeta\zeta\zeta}$, les autres étant nulles ou égales à l'une de ces trois. En effet, à cause de la symétrie axiale, si ξ ou η intervient un nombre impair de fois, la composante correspondante est nulle. Il est facile de vérifier que, nécessairement, quand ξ intervient un nombre impair de fois, les composantes correspondantes sont également nulles de manière que, seules, les composantes contenant chaque indice un nombre pair de fois, survivent. Celles-ci sont $\gamma_{\xi\xi\xi\xi}$, $\gamma_{\xi\xi\eta\eta}$, $\gamma_{\eta\eta\eta\eta}$, $\gamma_{\xi\xi\zeta\zeta}$, $\gamma_{\zeta\zeta\zeta\zeta}$, $\gamma_{\eta\eta\zeta\zeta}$ ainsi que celles obtenues par permutation des indices. De plus, à cause de la symétrie axiale les composantes étant indépendantes du choix de ξ et η , leur nombre est réduit finalement à trois, à savoir

$$\gamma_{\zeta\zeta\zeta\zeta}, \gamma_{\xi\xi\xi\xi}, \gamma_{\xi\xi\zeta\zeta} \quad (V.22)$$

Nous rappelons que la symétrie tétraédrale n'implique pas nécessairement des liaisons axiales mais plutôt des liaisons d'une symétrie de révolution plus limitée: celle de l'hexagone. Comme dans le cas du calcul de $\chi^{(1)}$ & $\chi^{(2)}$ nous ne tenons pas compte de cet effet.

La polarisabilité correspondante d'une cellule unité constituée des quatre liaisons tétraédrales distribuées autour d'un atome I est (voir fig. II-2)

$$\gamma_{ijkl} = \sum_{\kappa} a_{ik}^{\kappa} a_{jl}^{\kappa} a_{\kappa\mu}^{\kappa} a_{\kappa\nu}^{\kappa} \gamma_{\kappa\lambda\mu\nu} \quad (V.23)$$

où $a_{i\mu}^{\kappa}$ sont les cosinus directeurs des axes de la liaison $\kappa = 1, 2, 3, 4$, par rapport aux axes cristallins KXYZ. Après insertion des valeurs de ces cosina, on obtient que ce tenseur a seulement deux composantes indépendantes

$$\gamma_{xxxx} = \frac{4}{9}(\gamma_{\zeta\zeta\zeta\zeta} + 4 \gamma_{\xi\xi\xi\xi} + 12\gamma_{\xi\xi\zeta\zeta}) \quad (V.24a)$$

$$\gamma_{xxzz} = \frac{4}{9}(\gamma_{\zeta\zeta\zeta\zeta} + 2\gamma_{\xi\xi\xi\xi}) \quad (V.24b)$$

et montre par conséquent, une assymétrie spatiale à la différence de la polarisabilité linéaire (II.22b) qui se comporte comme un scalaire.

Nous procédons maintenant pour obtenir l'expression de la susceptibilité macroscopique du troisième ordre définie par (V.15). Pour cela, il nous faut l'expression de la polarisation totale $\underline{P} = \underline{P}^{(1)} + \underline{P}^{(2)} + \underline{P}^{(3)}$, induite dans le cristal sous l'action du champ $\underline{\mathcal{E}}$. Celle-ci est égale à la somme de tous les dipôles induits $\underline{p}$ par le champ local $\underline{\mathcal{F}}$ sur chaque cellule unité d'une unité de volume du cristal. Ce dipôle induit $\underline{p}$ par cellule unité est

$$\underline{p} = \underline{\alpha} \underline{\mathcal{F}} + \underline{\beta} \underline{\mathcal{F}} \underline{\mathcal{F}} + \underline{\gamma} \underline{\mathcal{F}} \underline{\mathcal{F}} \underline{\mathcal{F}} \quad (V.25)$$

et par conséquent :

$$\underline{P} = N \underline{\alpha} \underline{\mathcal{F}} + N \underline{\beta} \underline{\mathcal{F}} \underline{\mathcal{F}} + N \underline{\gamma} \underline{\mathcal{F}} \underline{\mathcal{F}} \underline{\mathcal{F}} \quad (V.26)$$

Il faut maintenant connaître la relation entre le champ local $\underline{\mathcal{F}}$ agissant à l'échelle microscopique sur les liaisons et le champ macroscopique $\underline{\mathcal{E}}$. Nous supposons que le champ local est donné par (V.16) où L est un scalaire supposé constant sur l'étendue de la liaison. Remplaçons (V.16) dans (V.26); on obtient :

$$\underline{P} = N \underline{\alpha} (\underline{\mathcal{E}} + L \underline{P}) + N \underline{\beta} \underline{\mathcal{F}} \underline{\mathcal{F}} + N \underline{\gamma} \underline{\mathcal{F}} \underline{\mathcal{F}} \underline{\mathcal{F}}$$

soit en tenant compte de ce que α est un scalaire

$$(1 - LN\alpha) \underline{P} = N\alpha \underline{\mathcal{E}} + N\beta (\underline{\mathcal{E}} + L\underline{P})(\underline{\mathcal{E}} + L\underline{P}) + N\gamma (\underline{\mathcal{E}} + L\underline{P})(\underline{\mathcal{E}} + L\underline{P})(\underline{\mathcal{E}} + L\underline{P})$$

et finalement

$$\underline{P} = Nf\alpha \underline{\mathcal{E}} + Nf\beta (\underline{\mathcal{E}} + L\underline{P})(\underline{\mathcal{E}} + L\underline{P}) + Nf\gamma (\underline{\mathcal{E}} + L\underline{P})(\underline{\mathcal{E}} + L\underline{P})(\underline{\mathcal{E}} + L\underline{P}) \quad (V.27)$$

.../

où

$$f = \frac{1}{1 - N L \alpha} \quad (V.28)$$

N est le nombre des cellules unités par unité de volume. Dans l'expression

(V.27) faisons l'approximation

$$\underline{\mathcal{E}} + \underline{L P} \approx \underline{\mathcal{E}} + L N f \alpha \underline{\mathcal{E}} = f \underline{\mathcal{E}}$$

On obtient finalement

$$\underline{P} = N \alpha f \underline{\mathcal{E}} + N f^3 \beta \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} + N f^4 \gamma \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} \quad (V.29)$$

La polarisation induite dans le milieu est définie par :

$$\underline{P} = \chi^{(1)} \underline{\mathcal{E}} + \chi^{(2)} \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} + \chi^{(3)} \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} \quad (V.30)$$

Par identification, on obtient :

$$\underline{P}^{(1)} = N f \alpha \underline{\mathcal{E}} \quad (V.30a)$$

$$\underline{P}^{(2)} = N f^3 \beta \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} \quad (V.30b)$$

$$\underline{P}^{(3)} = N f^4 \gamma \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} \underline{\mathcal{E}} \quad (V.30c)$$

Les deux premiers ont été obtenus aussi dans (II.27) & (II.28) . Pour $\chi^{(3)}$ tenant compte de (V.24a) & (V.24b) on obtient qu'elle a deux composantes indépendantes

$$\chi_{1111}^{(3)} = \frac{16}{9} \frac{f^4}{a} (\gamma_{\zeta\zeta\zeta\zeta} + 4\gamma_{\xi\xi\xi\xi} + 12\gamma_{\xi\xi\zeta\zeta}) \quad (V.31a)$$

$$\chi_{1122}^{(3)} = \frac{16}{9} \frac{f^4}{a} (\gamma_{\zeta\zeta\zeta\zeta} + 2\gamma_{\xi\xi\xi\xi}) \quad (V.31b)$$

A l'aide de ces composantes, on peut obtenir la composante de la polarisation du troisième ordre le long de toute direction du cristal. En particulier, si le champ électrique $\underline{\mathcal{E}}$ est dirigé le long de l'axe cristallin 111 qu'on désignera par ζ , la composante de $\underline{P}^{(3)}$ le long de cette même direction est

$$P_{\zeta}^{(3)} = \chi_{\zeta\zeta\zeta\zeta}^{(3)} \underline{\mathcal{E}}_{\zeta} \underline{\mathcal{E}}_{\zeta} \underline{\mathcal{E}}_{\zeta} \quad (V.32)$$

où

$$\chi_{\zeta\zeta\zeta\zeta}^{(3)} = \frac{1}{3} (\chi_{1111}^{(3)} + 6\chi_{1122}^{(3)}) \quad (V.33)$$

...

On introduit aussi la quantité

$$\sigma = (3\chi_{1122}^{(3)} - \chi_{1111}^{(3)}) / \chi_{1111}^{(3)} \quad (V.34)$$

qu'on désigne par anisotropie spatiale des susceptibilités du troisième ordre. Dans le cadre des approximations concernant le champ local, cette quantité est indépendante de celui-ci et dépend uniquement des quantités microscopiques.

3) Calcul des polarisabilités du troisième ordre et résultats numériques

Le calcul de $\chi^{(3)}$ se trouve ainsi réduit à celui de la polarisabilité du troisième ordre γ . Cette quantité est définie par (V.21). Simplifions d'abord le second membre de cette relation à l'aide du théorème C1 énoncé dans l'Appendice C. Dans ce qui suit, nous désignons par $\underline{\mathcal{E}}$ le champ électrique uniforme agissant sur les électrons de la liaison. En présence de ce champ, la fonction d'onde de la liaison $\psi(\underline{\mathcal{E}})$ et son énergie, $W(\underline{\mathcal{E}})$, dont les développements sont donnés par (V.19a) & (V.19b) respectivement, étant fonction propre et valeur propre de (V.18), leurs parties perturbées $\psi_o^{(i)}$ & $W_o^{(i)}$ satisfont aux équations

$$H^{(0)} \psi_o^{(0)} = E_o^{(0)} \psi_o^{(0)} \quad (V.35a)$$

$$(H^{(0)} - E_o^{(0)}) \psi_o^{(1)} + H' \psi_o^{(0)} = 0 \quad (V.35b)$$

$$(H^{(0)} - E_o^{(0)}) \psi_o^{(2)} + H' \psi_o^{(1)} = W_o^{(2)} \psi_o^{(0)} \quad (V.35c)$$

$$(H^{(0)} - E_o^{(0)}) \psi_o^{(3)} + H' \psi_o^{(2)} = W_o^{(2)} \psi_o^{(1)} + W_o^{(3)} \psi_o^{(0)} \quad (V.35d)$$

$$(H^{(0)} - E_o^{(0)}) \psi_o^{(4)} + H' \psi_o^{(3)} = W_o^{(2)} \psi_o^{(2)} + W_o^{(3)} \psi_o^{(1)} + W_o^{(4)} \psi_o^{(0)} \quad (V.35e)$$

où $H' = H^{(1)} - \langle \psi_o^{(0)} | H^{(1)} | \psi_o^{(0)} \rangle$ et $H^{(1)} = -e \underline{r} \cdot \underline{\mathcal{E}}$. De plus, la condition de normalisation de $\psi(\underline{\mathcal{E}})$ donne les relations

$$\langle \psi_o^{(0)} | \psi_o^{(1)} \rangle = 0 \quad (V.36a)$$

$$2 \langle \psi_o^{(2)} | \psi_o^{(0)} \rangle + \langle \psi_o^{(1)} | \psi_o^{(1)} \rangle = 0 \quad (V.36b)$$

$$2 \langle \psi_o^{(3)} | \psi_o^{(0)} \rangle + 2 \langle \psi_o^{(2)} | \psi_o^{(1)} \rangle = 0 \quad (V.36c)$$

$$2 \langle \psi_o^{(4)} | \psi_o^{(0)} \rangle + 2 \langle \psi_o^{(3)} | \psi_o^{(1)} \rangle + \langle \psi_o^{(2)} | \psi_o^{(2)} \rangle = 0 \quad (V.36d)$$

Le produit scalaire de (V.35a) avec $\psi_o^{(4)}$ et la relation (V.36) remplacés dans (V.21) donnent

$$W_o^{(4)} = 2\langle\psi_o^{(3)}|H^{(o)}-E_o^{(o)}|\psi_o^{(1)}\rangle + \langle\psi_o^{(2)}|H^{(o)}-E_o^{(o)}|\psi_o^{(2)}\rangle + 2\langle\psi_o^{(3)}|H'| \psi_o^{(o)}\rangle + 2\langle\psi_o^{(2)}|H'| \psi_o^{(1)}\rangle$$

Le produit scalaire de (V.35b) avec $\psi_o^{(3)}$ et la relation (V.35d) donnent

$$W_o^{(4)} = 2\langle\psi_o^{(3)}|\psi_o^{(o)}\rangle + \langle\psi_o^{(o)}|H'| \psi_o^{(o)}\rangle + \langle\psi_o^{(2)}|H^{(o)}-E_o^{(o)}|\psi_o^{(2)}\rangle + 2\langle\psi_o^{(2)}|H'| \psi_o^{(1)}\rangle$$

Finalement, le produit scalaire de (V.35c) avec $\psi_o^{(2)}$ donne

$$W_o^{(4)} = \langle\psi_o^{(2)}|(H'-\langle\psi_o^{(o)}|H'| \psi_o^{(o)}\rangle)|\psi_o^{(1)}\rangle + \langle\psi_o^{(1)}|H'| \psi_o^{(o)}\rangle + \langle\psi_o^{(2)}|\psi_o^{(o)}\rangle \quad (V.37)$$

On voit donc que pour le calcul de $W^{(4)}$, et par conséquent de γ , il suffit de connaître $\psi^{(1)}$ & $\psi^{(2)}$; ce résultat n'est qu'un cas spécial de la formule C.10a donnée dans l'appendice C. Les $\psi^{(1)}$ & $\psi^{(2)}$ satisfont de plus aux conditions de normalisation

$$\langle\psi_o^{(1)}|\psi_o^{(o)}\rangle = 0$$

$$\langle\psi_o^{(2)}|\psi_o^{(o)}\rangle = -\frac{1}{2}\langle\psi_o^{(1)}|\psi_o^{(1)}\rangle$$

Procédons maintenant au calcul des polarisabilités du troisième ordre d'une liaison à deux électrons dans un semiconducteur cubique. Celle-ci est décrite par un hamiltonien effectif à un électron, $H^{(o)}$, dont la fonction d'onde de l'état fondamental $\psi^{(o)}$ en l'absence de champ électrique est du type (II.11). A cause de la symétrie axiale que possède le système, on peut choisir l'axe ξ de telle manière que le champ électrique, $\underline{\mathcal{E}}$, ait les composantes $(\mathcal{E}_\perp, 0, \mathcal{E}_\parallel)$. Pour une telle liaison, $\underline{\gamma}$ possède trois composantes indépendantes données par (V.22); elles sont définies par l'expression

$$W^{(4)} = -\frac{1}{4}(\gamma_{\xi\xi\xi\xi}\mathcal{E}_\perp^4 + \gamma_{\zeta\zeta\zeta\zeta}\mathcal{E}_\parallel^4 + 6\gamma_{\xi\xi\zeta\zeta}\mathcal{E}_\perp^2\mathcal{E}_\parallel^2) \quad (V.38)$$

En identifiant cette expression avec (V.37) on obtient

$$\gamma_{\xi\xi\xi\xi} = -\frac{4}{3}\frac{\partial^3}{\partial\mathcal{E}_\perp^3}\langle\psi_o^{(1)}|e\xi|\psi_o^{(2)}\rangle + \langle\psi_o^{(1)}|e\xi|\psi_o^{(o)}\rangle\langle\psi_o^{(o)}|\psi_o^{(2)}\rangle \quad (V.39a)$$

$$\gamma_{\zeta\zeta\zeta\zeta} = -\frac{4}{3}\frac{\partial^3}{\partial\mathcal{E}_\parallel^3}\langle\psi_o^{(1)}|e\zeta|\psi_o^{(2)}\rangle + \langle\psi_o^{(1)}|e\zeta|\psi_o^{(o)}\rangle\langle\psi_o^{(o)}|\psi_o^{(2)}\rangle \quad (V.39b)$$

$$\gamma_{\xi\xi\zeta\zeta} = -\frac{8}{3} \frac{\partial^2}{\partial \xi_{\parallel} \partial \xi_{\perp}} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi_{\parallel}} \left\{ \langle \psi_0^{(1)} | e\zeta | \psi_0^{(2)} \rangle + \langle \psi_0^{(1)} | e\zeta | \psi_0^{(0)} \rangle \langle \psi_0^{(0)} | \psi_0^{(2)} \rangle \right\} \right. \\ \left. + \frac{\partial}{\partial \xi_{\perp}} \left\{ \langle \psi_0^{(1)} | e\xi | \psi_0^{(2)} \rangle + \langle \psi_0^{(1)} | e\xi | \psi_0^{(0)} \rangle \langle \psi_0^{(0)} | \psi_0^{(2)} \rangle \right\} \right\} \quad (V.39c)$$

où $\hat{\zeta} = \zeta - \langle \psi_0^{(0)} | \zeta | \psi_0^{(0)} \rangle$ et nous avons tenu compte du fait qu'il y a deux électrons équivalents par liaison.

En termes des états propres du système, l'expression de $\psi_0^{(2)}$ est donnée par C.11b, soit

$$\psi_0^{(2)} = \sum_j \sum_i \frac{\langle i | H' | j \rangle \langle j | H' | 0 \rangle \psi_i^{(0)}}{(E_j^{(0)} - E_0^{(0)})(E_i^{(0)} - E_0^{(0)})} - \frac{1}{2} \sum_i \frac{\langle 0 | H' | i \rangle \langle i | H' | 0 \rangle}{(E_i^{(0)} - E_0^{(0)})^2} \psi_0^{(0)} \quad (V.40)$$

celle de $\psi_0^{(1)}$ a été donnée dans le ch.II, équ.(II.35). Ces expressions remplacées dans (V.21) donnent l'expression de $\gamma_{\kappa\lambda\mu\nu}$ en termes des états propres du système non perturbé. On a

$$\gamma_{\kappa\lambda\mu\nu} = e^4 S_{\kappa\lambda\mu\nu} \left\{ \sum_m \sum_n \sum_{\ell} \frac{\langle 0 | \rho_{\kappa} | m \rangle \langle m | \rho_{\lambda} | n \rangle \langle n | \rho_{\mu} | \ell \rangle \langle \ell | \rho_{\nu} | 0 \rangle}{(E_n^{(0)} - E_0^{(0)})(E_m^{(0)} - E_0^{(0)})(E_{\ell}^{(0)} - E_0^{(0)})} \right. \\ \left. - \sum_m \frac{\langle 0 | \rho_{\kappa} | m \rangle \langle m | \rho_{\lambda} | 0 \rangle}{(E_m^{(0)} - E_0^{(0)})} \sum_{\ell} \frac{\langle 0 | \rho_{\mu} | \ell \rangle \langle \ell | \rho_{\nu} | 0 \rangle}{(E_{\ell}^{(0)} - E_0^{(0)})^2} \right\} \quad (V.41)$$

où par $S_{\kappa\lambda\mu\nu}$ on désigne sommation sur toutes les permutations des indices $\{\kappa\lambda\mu\nu\}$, $(\rho_1, \rho_2, \rho_3) \equiv (\xi, \eta, \zeta)$, $\hat{\rho}_i = \rho_i - \langle \psi_0^{(0)} | \rho_i | \psi_0^{(0)} \rangle$ et nous avons tenu compte du fait qu'il y a deux électrons équivalents par liaison. Le calcul de γ à partir de l'expression (V.41) nécessite apparemment la solution du problème des valeurs propres

$$H_{\psi_i}^{(0)} \psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(0)} \quad (V.42)$$

et l'exécution des sommations infinies sur les états intermédiaires. Or, d'après (V.39a,b,c) nous n'avons besoin que de $\psi_0^{(0)}$, $\psi_0^{(1)}$ & $\psi_0^{(2)}$. Comme de plus, $\psi_0^{(1)}$ et $\psi_0^{(2)}$ satisfont aux équations (V.35b) & (V.35c) respectivement, en réalité nous n'avons besoin que de $\psi_0^{(0)}$ et la solution des équations différentielles inhomogènes (V.35b) & (V.35c). Pour ces raisons, il est préférable et plus direct de s'attaquer à la détermination de $\psi_0^{(1)}$ & $\psi_0^{(2)}$. La supériorité de cette méthode a déjà été montrée lors du calcul de β , la polarisabilité du second ordre, où le problème se réduisait à la détermination de $\psi_0^{(1)}$. La méthode variationnelle utilisée dans ce

contexte sera étendue maintenant au calcul de γ également, qui nécessite la détermination de $\psi_0^{(1)}$ & $\psi_0^{(2)}$ simultanément. Le principe de la méthode est donné dans l'appendice C. Posons

$$\psi_0^{(2)} = G\psi_0^{(0)} \quad (V.43)$$

et considérons la fonctionnelle

$$K(G) = \langle 0 | (G(F \hat{H}' - \langle F \hat{H}' \rangle) + (G \hat{H}' - \langle F \hat{H}' \rangle)G - \frac{1}{2}[G, [G, H^{(0)}]]) | 0 \rangle \quad (V.44)$$

où les valeurs moyennes, $\langle A \rangle$, non spécifiées, réfèrent à l'état fondamental $\psi_0^{(0)}$ et F est définie par $\psi_0^{(1)} = F\psi_0^{(0)}$. Comme G est un scalaire ainsi que F & H' , l'expression (V.44) se simplifie en utilisant la relation (II.40); on obtient

$$K(G) = \langle 0 | \{ 2G(F \hat{H}' - \langle F \hat{H}' \rangle) + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla G \cdot \nabla G \} | 0 \rangle \quad (V.45)$$

Dans la formulation exacte de la méthode, G satisfait alors à l'équation

$$\rho \nabla^2 G + \nabla G \cdot \nabla \rho = \frac{2m}{\hbar^2} (F \hat{H}' - \langle F \hat{H}' \rangle) \rho \quad (V.46)$$

qui est obtenue par la condition que la première variation de $K(G)$ soit nulle pour des variations arbitraires de G . A cause de (V.36b) G doit satisfaire à la contrainte

$$2\langle \psi_0^{(0)} | G | \psi_0^{(0)} \rangle + \langle \psi_0^{(0)} | F^2 | \psi_0^{(0)} \rangle = 0 \quad (V.47)$$

Comme dans la détermination de F , nous utilisons la méthode de Ritz-Rayleigh.

Dans l'esprit de cette méthode, nous choisirons G parmi les membres d'une classe de fonctions à un certain nombre de paramètres, satisfaisant les conditions aux limites impliquées par (V.43) et ayant certaines propriétés de symétrie. Les paramètres seront déterminés ensuite par la condition d'optimisation de (V.45). Cette expression contient F et le calcul de G nécessite au préalable la détermination de F . Ceci a été fait au chapitre II et sera considéré comme acquis.

Pour des raisons de simplicité et par analogie avec F , on choisit pour G une expression polynomiale du type

$$G = |\xi, \zeta| \left\{ \begin{bmatrix} \pi & \tau \\ \tau & \sigma \end{bmatrix} + r_A \begin{bmatrix} \pi_1 & \tau_1 \\ \tau_1 & \sigma_1 \end{bmatrix} + r_B \begin{bmatrix} \pi_2 & \tau_2 \\ \tau_2 & \sigma_2 \end{bmatrix} + r_A^2 \begin{bmatrix} \pi & \tau_2 \\ \tau & \tau_2 \end{bmatrix} + r_E^2 \begin{bmatrix} \pi_1 & \tau_1 \\ \tau_1 & \sigma_1 \end{bmatrix} \right\} |\xi| \quad (V.48)$$

où nous avons utilisé une représentation matricielle pour mieux mettre en évidence la structure de G , dont chaque terme se transforme comme une composante du moment

quadrupolaire de la liaison. Ceci est exigé par les conditions de symétrie.

Ces fonctions polynomiales satisfont les conditions aux limites à savoir que $\psi^{(2)}$ donnée par (V.43) doit tendre rapidement vers zéro à l'infini. L'utilisation des polynômes du type (V.48) est d'ailleurs suggérée par le cas de l'atome d'hydrogène qui est exactement valable. La solution est donnée dans l'appendice C.

Les paramètres qui figurent dans (V.48) sont déterminés en exigeant que la première variation de $\mathcal{H}$ soit nulle

$$\delta \mathcal{H} = 0 \quad (V.49)$$

soit

$$\partial \langle \nabla G \cdot \nabla G \rangle = - \frac{4m}{\hbar^2} \partial \langle G(F \hat{H}' - \langle F \hat{H}' \rangle) \rangle \quad (V.50)$$

où ∂ signifie différentiation par rapport aux paramètres π, σ & τ . Ceci donne un système d'équations linéaires avec π, σ & τ comme inconnues. A cause de la symétrie axiale, ce système se décompose en deux systèmes de dimensions inférieures, l'un pour la détermination de π & σ et l'autre pour la détermination de τ . Posons

$$G = G_{\xi\xi} + G_{\zeta\zeta} + 2G_{\xi\zeta} \quad (V.51)$$

où d'après (V.48) :

$$G_{\xi\xi} + G_{\zeta\zeta} = \xi^2 (\pi + \pi_1 r_A + \pi_1'' r_B + \pi_2 r_A^2 + \pi_2'' r_B^2) + \zeta^2 (\sigma + \sigma_1 r_A + \sigma_1'' r_B + \sigma_2 r_A^2 + \sigma_2'' r_B^2)$$

et

$$Q_{\xi\eta} = \xi\eta(\tau + \tau_1 r_A + \tau_1'' r_B + \tau_2 r_A^2 + \tau_2'' r_B^2)$$

Les deux systèmes s'écrivent

$$\partial \langle \nabla (G_{\xi\xi} + G_{\zeta\zeta}) \cdot \nabla (Q_{\xi\xi} + Q_{\zeta\zeta}) \rangle = - \frac{4m}{\hbar^2} \partial \{ \langle (G_{\xi\xi} + G_{\zeta\zeta}) (F_{\perp} H_{\perp}' + F_{\parallel} \hat{H}_{\parallel}') \rangle - \langle (G_{\xi\xi} + G_{\zeta\zeta}) \rangle \langle (F_{\perp} H_{\perp}' + F_{\parallel} \hat{H}_{\parallel}') \rangle \} \quad (V.52)$$

$$\partial \langle \nabla G_{\xi\xi} \cdot \nabla G_{\zeta\zeta} \rangle = - \frac{2m}{\hbar^2} \partial \langle G_{\xi\eta} (F_{\perp} \hat{H}_{\parallel}' + F_{\parallel} \hat{H}_{\perp}') \rangle \quad (V.53)$$

Une fois les paramètres calculés, les polarisabilités du second ordre se calculent à partir des formules (nous supposons $\langle F \rangle = 0$)

$$\gamma_{\xi\xi\xi\xi} = -\frac{1}{3} \frac{\partial^4}{\partial \mathcal{E}_\xi^4} \langle (G_{\xi\xi} + G_{\zeta\zeta}) H_\perp' F_\perp \rangle + \langle (G_{\xi\xi} + G_{\zeta\zeta}) \rangle \langle F_\perp H_\perp \rangle \quad (\text{V.54a})$$

$$\gamma_{\zeta\zeta\zeta\zeta} = -\frac{1}{3} \frac{\partial^4}{\partial \mathcal{E}_\zeta^4} \langle (G_{\xi\xi} + G_{\zeta\zeta}) \hat{H}_\parallel' F_\parallel \rangle + \langle (G_{\xi\xi} + G_{\zeta\zeta}) \rangle \langle F_\parallel \hat{H}_\parallel' \rangle \quad (\text{V.54b})$$

$$\gamma_{\xi\xi\zeta\zeta} = -\frac{\partial^4}{\partial \mathcal{E}_\parallel^2 \partial \mathcal{E}_\perp^2} \langle G_{\xi\eta} (F_\perp \hat{H}_\parallel' + F_\parallel H_\perp') \rangle \quad (\text{V.54c})$$

La potentiabilité et la convergence de cette méthode ont été étudiées ailleurs pour le cas de la molécule de H_2 dont on connaît bien les fonctions d'onde et étant un système isolé, les γ sont accessibles directement à l'expérience. De plus, avec ce système, on peut étudier l'influence du choix des fonctions d'onde. Pour les liaisons dans les semi-conducteurs considérés, à cause du caractère approximatif des fonctions d'onde et l'incertitude due au champ local et le recouvrement des densités électroniques des liaisons, une telle étude est sans utilité. Pour le calcul numérique, nous avons utilisé un seul choix de G où nous avons gardé les 9 premiers paramètres dans (V.48) et un choix de F à {4,4} paramètres donné dans le ch.II. Les résultats sont donnés dans le tableau V-1. A titre de comparaison uniquement, nous avons effectué une étude de la convergence de la méthode pour GaAs avec trois choix de G à 3, 9 & 15 paramètres successivement et différents choix de F . Ces résultats sont donnés au tableau V-2. Le choix de G à 3 paramètres et de F à (1,1)-paramètres est l'approximation d'Unsöld. Avec ce choix, on trouve d'ailleurs que γ , pour une série de liaisons isoélectroniques, varie approximativement comme $\sim d^{10}$ et par conséquent $\chi^{(3)}$ varie comme $\sim d^7$ où $2d$ est la distance internucléaire.

Une fois γ calculée, les $\chi^{(3)}$ peuvent être calculées par (V.31a) & (V.31b). Le facteur de champ local a été déterminé par la condition que la susceptibilité linéaire calculée par (II.29) soit égale à sa valeur expérimentale.

Le calcul a été fait pour les trois semi-conducteurs homopolaires Si, Ge, Sn et les 7 semiconducteurs hétéropolaires InSb, InAs, InP, GaSb, GaAs, GaP, AlSb.

Ce même calcul peut être effectué pour d'autres types de liaisons. En particulier les modèles unidimensionnels discutés dans le ch.III peuvent être utilisés pour une étude de $\chi^{(3)}$.

TABLEAU V-1

Valeurs calculées des composantes des susceptibilités du troisième ordre

$\chi_{1111}^{(3)}$ & $\chi_{1122}^{(3)}$, le rapport $\rho = \chi_{1111}^{(3)} / \chi_{1122}^{(3)}$ et l'anisotropie

$$\sigma = (3\chi_{1122}^{(3)} - \chi_{1111}^{(3)}) / \chi_{1111}^{(3)}$$

Semic.	Calcul				Expérим.		
	f	$10^{12} \chi_{1111}^{(3)}$ (u.é.s.)	ρ	σ	$10^{12} \chi_{1111}^{(3)}$ (u.é.s.)	ρ	σ
Si	1.86	17.5	0.71	1.13	$24 \pm 12^{(a)}$	0.48	0.44
Ge	2.32	120	0.80	1.40	$400 \pm 200^{(a)}$	0.61	0.83
Sn	2.94	410	0.86	1.58			
InSb	1.93	151	0.52	0.56			
InAs	1.40	62	0.48	0.44			
InP	1.23	30	0.50	0.50			
GaSb	1.91	74	0.66	0.98			
GaAs	1.54	24	0.50	0.50	$48 \pm 24^{(a)}$	0.25	-0.25
GaP	1.25	10	0.49	0.47			
AlSb	1.29	9	0.58	0.74			

(a) WYNNE, J.J. (1969) Phys. Rev. 178,1295

TABLEAU V-2

Etude de la convergence de la méthode de calcul variationnel. Seules les valeurs en unités électrostatiques de la composante $\chi_{1111}^{(3)}$ pour le composé GaAs sont données.

Nombre de paramètres	{F, F}	{1,1}	{3,2}	{4,4}	{5,6}	{4,4}
utilisés	G	3	9	9	9	15
	$10^{12} \chi_{1111}^{(3)}$ (u.é.s.)	6.2	18.7	24	27	29

4) Discussion des résultats et comparaison avec d'autres calculs

a) Comparaison avec les valeurs expérimentales et discussion

Les résultats du calcul pour $\chi_{1111}^{(3)}, \chi_{1122}^{(3)}$ et l'anisotropie spatiale $\sigma = (3\chi_{1122}^{(3)} - \chi_{1111}^{(3)}) / \chi_{1111}^{(3)}$ sont donnés au tableau (V-1). Dans le même tableau, nous avons mis les valeurs expérimentales existantes. Notre calcul a été fait pour des semiconducteurs intrinsèques et nos résultats doivent être par conséquent comparés avec des valeurs expérimentales obtenues sur des cristaux de très haute résistivité. Celles-ci ont été obtenues par les mesures de WYNNE(1969) qui portent aussi bien sur la valeur absolue de $\chi^{(3)}$ que sur leur signe et anisotropie spatiale. Afin de se placer dans le domaine de transparence optique, cet auteur a mesuré $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_1, \omega_1, -\omega_2)$ où ω_1 & ω_2 sont les fréquences 10.6μ et 9.5μ respectivement d'un laser $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Ne}$. Le mélange triple observé était alors 11.8μ . Toutes ces fréquences se trouvent dans le domaine de transparence optique des semiconducteurs considérés. Les mesures ont été effectuées avec Ge comme **référence** dont les valeurs de $\chi^{(3)}$ ont été mesurées ensuite. Cette mesure absolue possède une assez grande incertitude à cause du problème de cohérence de modes de la source. Cette incertitude est évaluée à 50 % ou plus. Par contre, les valeurs relatives sont exemptes de cette incertitude. Avec cette réserve, l'accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales existantes peut être considéré tout au moins satisfaisant.

A titre de comparaison, nous donnons l'ordre de grandeur de $\chi^{(3)}$ pour un cristal ionique cubique ayant la structure du sel. Les unités polarisables dans ce cas sont les ions et $\chi^{(3)}$ sera exprimée en termes des polarisabilités du troisième ordre des ions. Dans le domaine de fréquences qui nous intéresse, seuls contribuent les électrons de valence. Comme c'est le cas pour la description des propriétés diélectriques linéaires, nous négligeons la contribution des électrons des ions positifs et nous supposons que, seuls, interviennent dans le calcul de $\chi^{(3)}$ les électrons de valence des ions négatifs. Ceux-ci forment des couches complètes à huit électrons; à une bonne approximation, nous admettons que la

distribution de ces électrons possède la symétrie sphérique. Pour de telles distributions, le tenseur de polarisabilité du troisième ordre γ n'a qu'une seule composante indépendante que nous désignons par γ . Nous admettons que le champ effectif agissant sur les électrons de valence est celui donné par le modèle de LORENTZ et , par conséquent, le facteur de champ local est $f = f_L \equiv (\epsilon_\infty + 2)/3$. La susceptibilité du troisième ordre $\chi^{(3)}$ a deux composantes indépendantes, $\chi_{xxxx}^{(3)}$ & $\chi_{xxzz}^{(3)}$ dont les expressions s'obtiennent facilement. Elles sont

$$\chi_{xxxx}^{(3)} = \frac{4}{a^3} \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^4 \gamma \quad (V.55a)$$

$$\chi_{xxzz}^{(3)} = \frac{1}{3} \frac{4}{a^3} \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^4 \gamma \quad (V.55b)$$

et

$$\sigma = 0 \quad (V.56)$$

Les expressions (V.55a) & (V.55b) sont un cas spécial de (V.31a) & (V.31b) respectivement. En effet, la dérivation des formules (V.55a,b) à partir de (V.31a,b) s'effectue sans difficulté si on tient compte du fait que l'ensemble de quatre liaisons, à deux électrons chacune, tétraédralement disposées autour d'un site atomique B (Fig.II-2) de la structure de la blende, correspond à la couche complète de huit électrons de valence de l'ion négatif dans la structure de NaCl. Pour le calcul de $\chi^{(3)}$ à partir des formules (V.35a,b), γ a été pris égal à la valeur de l'ion libre calculée par LANGHOFF, LYONS & HURST (1966).. Les résultats sont donnés dans le tableau (V-3). On note que les valeurs de $\chi^{(3)}$ pour ces cristaux sont inférieures à celles calculées pour les cristaux covalents cubiques isoélectroniques.

Dans le calcul simplifié de $\chi^{(3)}$ esquissé ci-haut nous avons supposé que les ions possèdent la symétrie de la sphère. et par conséquent $\sigma=0$. Dans le solide l'ion étant placé dans un environnement symétrique mais non sphérique sa distribution électronique d'ion libre est perturbée et ne possède plus la symétrie de la sphère; la présence d'ions voisins introduit en effet un caractère directionnel en celle-ci. Ceci va se manifester par l'existence des

de $\chi^{(3)}$ différentes de zero. Une étude expérimentale de l'anisotropie de $\chi^{(3)}$ révélerait ainsi le degré de covalence de la distribution électronique dans ces cristaux ioniques.

TABEAU V-3

Valeurs de $\chi_{1111}^{(3)}$ pour quelques cristaux cubiques ioniques ayant la structure de NaCl. Les valeurs de γ calculées par LANGHOFF et al (1966) ont été utilisées. La distribution électronique est supposée sphérique.

Composé	Sémicond. isoélectr.	$10^{13} \chi^{(3)}$ (u.é.s.)
LiF	Si	1.2
NaCl	GaP	2.3
NaF	(SiC)	2.6
KCl	(ZnO)	1.9
KF	(BN)	0.3

Les valeurs calculées de $\chi^{(3)}$ sont positives. On remarque que le signe de $\chi^{(3)}$ est indépendant de la convention des axes alors que celui de $\chi^{(2)}$ en dépend.

Les expériences de WYNNE ont permis aussi de déterminer le signe absolu de $\chi^{(3)}$. Dans ce but, des mesures de $\chi^{(3)}$ de GaAs à différentes concentrations des porteurs libres ont été effectuées; $\chi^{(3)}$ reçoit alors deux contributions, l'une, $\chi^{(3)b}$, due aux électrons liés qui est constante et l'autre, $\chi^{(3)n}$, due aux électrons libres qui est une fonction de leur concentration. Le signe relatif de ces deux contributions peut être obtenu facilement en portant $\chi^{(3)}$ en fonction de la concentration n. Si elle passe par un minimum, les signes sont opposés alors qu'ils sont les mêmes si la courbe croît d'une manière monotone. Les expériences de WYNNE ont montré que le signe de $\chi^{(3)b}$ était le même que celui de $\chi^{(3)n}$. Le signe de cette dernière quantité peut être déterminé d'une manière absolue. En effet, l'étude de $\chi^{(3)n}$ avec la théorie des bandes par WOLFF & PEARSON (1966) & JHA & BLOEMBERGEN (1968) et les mesures de PATEL & SLUSHER (1966) ont permis de montrer que le signe de $\chi^{(3)n}$ est positif pour GaAs. En conséquence $\chi^{(3)b}$ est aussi positif. Ceci est confirmé également par notre calcul.

Finalement WYNNE a déterminé également l'anisotropie spatiale du tenseur $\chi^{(3)}$ en déterminant le rapport $\chi_{1122}^{(3)}/\chi_{1111}^{(3)}$. Il est plus intéressant de mesurer l'anisotropie avec σ . Cette quantité peut être négative aussi bien que positive. Ses valeurs sont données dans le tableau V-3. L'accord paraît satisfaisant, pour Ge & Si, par contre notre calcul ne reproduit pas le signe de σ pour GaAs. Comme nous l'avons déjà mentionné, cette quantité est indépendante du champ local de la manière que nous l'avons introduit et ne dépend que des polarisabilités microscopiques du troisième ordre, et en ce sens c'est une grandeur microscopique. Elle est très sensible à l'extension et la forme de la distribution de la densité électronique de la liaison.

Pour une liaison fictive unidimensionnelle le long de la direction ζ , on a $\gamma_{\xi\xi\xi\xi} = \gamma_{\xi\xi\zeta\zeta} = 0$ et la seule contribution à $\chi^{(3)}$ vient de $\gamma_{\zeta\zeta\zeta\zeta}$; on a alors

$$\chi_{1111}^{(3)} = \chi_{1122}^{(3)}$$

et

$$\sigma = 2$$

Par contre, pour une liaison à distribution sphérique $\gamma_{\xi\xi\xi\xi} = 3\gamma_{\xi\xi\zeta\zeta} = \gamma_{\zeta\zeta\zeta\zeta}$ et on a alors

$$\chi_{1111}^{(3)} = 3\chi_{1122}^{(3)}$$

et

$$\sigma = 0$$

Pour des cas à symétrie axiale entre ces deux extrêmes σ prend des valeurs intermédiaires. C'est apparemment le cas pour tous les composés étudiés. Pour des distributions plus distordues, elle peut même changer de signe. Les valeurs calculées de σ montrent de plus une corrélation avec le degré de polarité de la liaison mesurée par $p = 2e\langle\zeta\rangle$. Elle est plus grande pour des semi-conducteurs homopolaires et décroît quand p augmente pour les semiconducteurs hétéropolaires. Une interprétation plausible semble être que dans une liaison homopolaire, le rapport entre l'extension transversale et l'extension longitudinale de la liaison est inférieur à celui d'une liaison hétéropolaire. Cette comparaison

est valable pour des liaisons isoélectroniques, par exemple Ge & GaAs. Si on mesure ce rapport par $r = \langle \xi^2 \rangle / \langle \zeta^2 \rangle$, on trouve effectivement que $r_{\text{GaAs}} > r_{\text{Ge}}$. Dans une liaison hétéropolaire, une grande partie de la charge se déplace vers un des deux atomes et son extension effective le long de la liaison est inférieure à celle qui correspond à une liaison homopolaire isoélectronique. Par contre, ses dimensions transversales restent approximativement les mêmes. Avec une polarité croissante, la charge va se cumuler de plus en plus autour d'un seul atome et on atteint à la limite la distribution sphérique d'un ion qui correspond à $\sigma = 0$. Ce raisonnement qualitatif ne permet toutefois pas d'expliquer le signe de σ pour GaAs qui est un composé relativement hétéropolaire. Probablement la distribution réelle dans ce composé à cause du recouvrement des liaisons voisines perd sa symétrie axiale, d'une manière que σ devient négatif. On voit que $\chi^{(3)}$ par son anisotropie dans les cristaux covalents cubiques peut donner une information sur l'extension transversale de la distribution d'une liaison. Ceci n'était pas possible pour $\chi^{(1)}$ & $\chi^{(2)}$.

b) Comparaison avec d'autres calculs théoriques

JHA & BLOEMBERGEN (1968) ont effectué un calcul de $\chi^{(3)}$ pour Si, Ge, GaAs & InAs par une méthode simplifiée, en partant des expressions explicites (V.41). Ils négligent les composantes $\gamma_{\xi\xi\xi\xi}$ & $\gamma_{\xi\xi\xi\xi}$ et utilisent l'approximation d'Unsöld pour calculer $\chi^{(3)}$. Ils prennent tous les trois énergies $E_i - E_0$ en dénominateur dans (V.41) égales à une seule énergie commune U . Celle-ci est supposée égale à l'énergie du seuil des transitions électroniques. Les valeurs ainsi obtenues bien qu'elles soient du bon ordre de grandeur sont négatives, en désaccord avec les valeurs expérimentales. De plus, leur modèle correspond à celui d'une liaison unidimensionnelle et par conséquent $\chi_{1111}^{(3)} = \chi_{1122}^{(3)}$ dans leur modèle.

LEVINE (1969) aussi a calculé $\chi^{(3)}$ pour ces mêmes composés avec son modèle qui considère le déplacement anharmonique de la charge covalente. Les valeurs obtenues sont également négatives et $\chi_{1111}^{(3)} = \chi_{1122}^{(3)}$. Cet auteur suppose que $\chi^{(3)}$

est due comme $\chi^{(2)}$ au changement du potentiel antissymétrique ou plus précisément de C_{AB} défini par (III.58) lors du déplacement de la charge covalente par le champ électrique; or $\chi^{(3)}$ existe même pour un cristal ayant un centre d'inversion et ayant $C_{AB}=0$, comme par exemple Ge.

PHILLIPS and Van VECHTEN(1969) ont effectué un calcul de $\chi^{(3)}$ avec un modèle à deux bandes décrites par la résonance d'une partie covalente et une partie ionique. Leur modèle donne des valeurs positives mais inférieures de deux ordres de grandeur aux valeurs expérimentales. Pour l'anisotropie ce modèle prédit $\chi_{1111}^{(3)} = 3\chi_{1122}^{(3)}$.

Récemment, un autre calcul bien différent de ceux mentionnés ci-dessus a été effectué par van VEEHTEN et ASPNES (1969) et par CARDONA(1970). Ce calcul est basé sur la relation dérivée par ARONOV et PICUS(1968) entre $\chi^{(3)}$ et le coefficient qui intervient dans l'effet FRANZ-KELDYSH lié au déplacement du seuil d'absorption d'un semiconducteur dans un champ électrique. Un modèle isotrope à deux bandes est utilisé. Ces auteurs montrent que la contribution principale à $\chi^{(3)}$ est due à certains points critiques de la densité conjointe d'états entre bande de valence et bande de conduction. Leur calcul a été mené uniquement pour le coefficient $\chi_{\zeta\zeta\zeta\zeta}^{(3)} = (\chi_{1111}^{(3)} + 6\chi_{1122}^{(3)})/3$ qui décrit la polarisation ternaire longitudinale pour des champs le long de la direction cristalline 111. Il serait intéressant d'étendre cette méthode au calcul de l'anisotropie spatiale σ et déterminer les points critiques qui y contribuent. En particulier il serait intéressant d'examiner s'il y a corrélation entre la polarité des liaisons dans ces semiconducteurs et le caractère des points critiques dans la densité d'états.

La polarisabilité du troisième ordre intervient dans un grand nombre d'effets et avait fait objet d'étude bien avant les travaux cités ci-haut. En effet, comme nous l'avons indiqué dans l'Introduction, COULSON, MACOLL et SUTTON (1952) avait effectué un calcul approché de χ pour un molécule à centre d'inversion et BUCKINGHAM(1959) generalisa leur approche. MATOSSI et MAYER(1948) et SENFTLEBEN et GLADISCH(1947) avaient également utilisé cette notion pour interpréter certains aspects/de l'effet Raman.

D. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étendu les méthodes utilisées précédemment pour l'étude de la susceptibilité du second ordre et nous avons étudié quelques aspects de la susceptibilité du troisième ordre.

D'abord une expression de $\chi^{(3)}$ dans l'infrarouge bien en dessous des transitions électroniques a été obtenue qui met en évidence les mécanismes qui déterminent la polarisation du troisième ordre induite dans un cristal parfait; ceux-ci peuvent être classifiés comme électronique, ionique et hybride.

Le cas du terme purement électronique a été explicitement considéré dans les composés semi-conducteurs III-V, les semi-conducteurs homopolaires IV-IV et les cristaux ioniques cubiques. La méthode de calcul variationnel employé pour le calcul de $\chi^{(2)}$ dans le chapitre II a été étendue à l'ordre supérieur des perturbations et utilisée pour le calcul de $\chi^{(3)}(0,0,0)$. En introduisant explicitement la notion d'hyperpolarisabilité dans ces composés on a pu rendre compte de la grandeur, signe et anisotropie spatiale de $\chi^{(3)}$.

L'anisotropie spatiale dans ces cristaux semble être très sensible à la forme spatiale des liaisons et porte évidence supplémentaire que dans les semi-conducteurs les électrons de valence forment des liaisons. Une étude expérimentale de $\chi^{(3)}$ dans les cristaux ioniques permettrait d'obtenir également des informations sur le caractère covalent de ces cristaux.

REFERENCES

- ARMSTRONG, J., N. BLOEMBERGEN, J. DUCUING et P. PERSHAN, 1962, Phys. Rev. 127, 1918
 ARONOV, A.G. et G.E. PICUS, 1968, Sov.Phys. Solid state Phys. 10, 648
 BORN, M. et K. HUANG, 1954, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford Press
 BUCKINGHAM, A.D., 1959, Quart. Rev. Chem. Soc. (London) 13, 183
 BUTCHER, P.N. et T.P. McLEAN, 1963, Proc. Phys. Soc. (London) 81, 219
 CARDONA, M., 1970, à paraître
 COULSON, C.A., A. MACCOLL et E.L. SUTTON, 1952, Trans. Far. Soc. 61, 106
 COULSON, C.A., L. REDEI et D. STOCKER, 1962, Proc. Roy. Soc. A270, 357
 FLYTZANIS, C. 1969, Phys. Letters, 31A, 273

- GENKIN, G.M., V.M. FAIN et F.G. YASCHIN, 1967, Sov. Phys., JETP, 25, 592
- JHA, S. et N. BLOEMBERGEN, 1968, Phys. Rev. 171, 891
- LANGHOFF, P.W., J.D. LYONS et R.P. HURST, 1966, Phys. Rev. 166, 18
- LEVINE, B.F. 1969, Phys. Rev. Lett. 22, 789
- MAKER, P.D. et P.W. TERHUNE, 1965, Phys. Rev. 137, A801
- MATOSI, F. et R. MAYER, 1948, Phys. Rev. 74, 449
- PATEL, C.K.N. et R.E. SLUSHER et P.A. FLEURY, 1966, Phys. Rev. Lett. 17, 1011
- PHILLIPS, J.C. et J.A. van VECHTEN, 1969, Phys. Rev. (à paraître)
- SENFLEBEN, H. et H. GLADISCH, 1947, Naturwissenschaften, 34, 187
- van VECHTEN, J.A. D.E. ASPNES, 1969, Phys. Letters, 30A, 346
- WOLFF, P.A. et G.A. PEARSON, 1966, Phys. Rev. Lett. 17, 1015
- WYNNE, J.J. 1969; Phys. Rev. 178, 1295

APPENDICE A

SYSTEME DE PAIRES D'ELECTRONS SEPARÉES

Un système d'électrons est considéré comme un ensemble de paires d'électrons séparées si la fonction d'onde totale satisfait aux trois conditions de séparabilité suivantes (PARKS & PARR(1958)).

(A) La fonction d'onde totale du système de 2M électrons a la forme

$$\Lambda = N \mathcal{A}[\Lambda_1(1,2) \dots \Lambda_I(2i-1,2i) \dots \Lambda_M(2M-1,2M)] \quad (\text{A.01})$$

où Λ_I est une fonction antisymétrique par rapport aux coordonnées de l'espace et du spin de deux électrons et $\mathcal{A}$ désigne l'opération d'antisymétrisation du produit à l'intérieur des parenthèses qui suivent, soit $\mathcal{A} = \sum_P (\text{sgn} P) P$ où P désigne la permutation des électrons entre différents Λ_I uniquement; $N = (2^{-M}/|2M|!)^{1/2}$ est le facteur de normalisation.

(B) Les fonctions des paires Λ_I ont un comportement normal et sont normalisées à l'unité

$$\int |\Lambda_I(1,2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 = 1 \text{ pour tout } I \quad (\text{A.02})$$

(C) Il y a un ensemble complet de fonctions à un électron qui peut être divisé en sous-ensembles

$$\lambda_{i1}, \lambda_{i2}, \dots, \lambda_{j1}, \lambda_{j2}, \dots$$

de telle manière que la fonction de paire Λ_I puisse être exprimée en termes de déterminants de Slater formés à partir des orbitales du sous-ensemble I seulement, pour chaque I; c'est-à-dire

$$\Lambda_I = A_{I1} \Lambda_{I1} + A_{I2} \Lambda_{I2} + \dots \quad (\text{A.03})$$

où les A_{Ij} sont des constantes et les Λ_{Ij} des déterminants de Slater formés à partir de $\lambda_{i1}, \dots$

Une conséquence de (C) est que les Λ_I sont mutuellement orthogonales

$$\int \Lambda_I(1,2) \Lambda_J(1,2) d\tau_1 d\tau_2 = 0 \quad \text{pour } I \neq J \quad (\text{A.04})$$

$$\int \Lambda_I(1,2) \Lambda_J(1,2) d\tau_1 d\tau_2 = 0 \quad \text{pour } I \neq J \quad (\text{A.05})$$

De ces relations et de la condition B, il s'ensuit que Λ est normalisée

$$\int |\Lambda|^2 d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_{2M} = 1 \quad (\text{A.06})$$

Cet ensemble d'électrons placé dans un réseau nucléaire à configuration rigide est décrit par le hamiltonien

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{2M} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{R_{\alpha i}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha \beta}} \quad (\text{A.07})$$

où i, j désigne des électrons et α, β des noyaux de charge $Z_{\alpha}e$ & $Z_{\beta}e$ respectivement.

Les A qui interviennent dans (A.03) sont déterminés par la condition de minimisation de la valeur moyenne

$$\langle H \rangle = \langle \Lambda | H | \Lambda \rangle \quad (\text{A.08})$$

Cette valeur moyenne s'exprime en termes d'intégrales moléculaires ou atomiques et c'est une expression quadratique aux coefficients A . Le principe et les détails de calcul sont exposés dans l'article de PARKS & PARR(1958).

Le choix de l'ensemble de fonctions λ dépend de la nature du problème. La situation la plus fréquente est celle où l'on a des paires d'électrons séparées dans l'espace, chaque paire étant localisée entre deux atomes voisins et l'on désignera par liaison une telle paire. Pour de tels systèmes, on utilise tout simplement une seule orbitale atomique de chacun de deux atomes qui contribuent à la liaison et on suppose qu'une description adéquate de la paire résulte par le mélange de fonctions covalentes & ioniques qui peuvent être formées à partir de ces orbitales. Une liaison dans la description orbitale est définie comme une paire d'électrons décrite par une fonction antisymétrisée du type singlet, laquelle est formée à partir de ces deux orbitales atomiques normalisées mais pas nécessairement orthogonales. Il convient de former les fonctions

$$\psi_1 = \{2(1+S)\}^{-1/2} (\phi_a + \phi_b) \quad (\text{A.09a})$$

$$\psi_2 = \{2(1-S)\}^{-1/2} (\phi_a - \phi_b) \quad (\text{A.09b})$$

où S est l'intégrale de recouvrement entre les deux orbitales atomiques

ϕ_a & ϕ_b centrées sur les atomes a & b respectivement entre lesquels se

forme la liaison et on pose

$$\Psi_1 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (\psi_1^\alpha)^1 & (\psi_2^\beta)^1 \\ (\psi_1^\alpha)^2 & (\psi_2^\beta)^2 \end{vmatrix} \equiv (\psi_1 \psi_1) \quad (\text{A.10a})$$

$$\Psi_2 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 \psi_2) + (\psi_2 \psi_1) \quad (\text{A.10b})$$

$$\Psi_3 \equiv (\psi_2 \psi_2) \quad (\text{A.10c})$$

où α, β sont les fonctions de spin. Alors une liaison d'une paire d'électrons dans la description orbitale est une paire d'électrons décrite par la fonction

$$\Lambda = A_1 \Psi_1 + A_2 \Psi_2 + A_3 \Psi_3 \quad (\text{A.11})$$

où les A sont choisis de telle manière que l'énergie électronique du système entier de liaisons soit minimale par rapport à des variations arbitraires de ces paramètres.

Une quantité importante se rapportant à une telle liaison K est le paramètre de polarité Q_K qui, en unité de charge, est donné par

$$Q_K = \sqrt{2} (1-S^2)^{-1/2} A_{K2} (A_{K1} + A_{K3}) e \quad (\text{A.12})$$

Une étude très détaillée de ce coefficient est donnée dans l'article de PARKS & PARR (1958).

.../

APPENDICE B

FONCTIONS D'ONDES ET DISTRIBUTION ELECTRONIQUE DES COMPOSES III-V

a) Description de la distribution électronique dans les composés III-V

Le modèle des paires d'électrons séparées présenté dans l'appendice A est utilisé pour décrire le système d'électrons de valence d'un composé AB de la famille de semiconducteurs III-V. Dans un composé III-V, toutes les liaisons sont identiques et le calcul des coefficients A se réduit à celui d'une seule liaison; nous désignerons par p une liaison de référence (voir Fig. A-1). Dans l'approche de COULSON, REDEI & STOCKER (1962) que nous adoptons, les ψ qui interviennent dans (A.01) sont du type

$$\Lambda_p(1,2) \equiv \Psi_p(1,2) = \psi_p(1)\psi_p(2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \} \quad (B.01)$$

avec

$$\psi_p(i) = \frac{1}{(1+2\lambda S+\lambda^2)^{1/2}} \{ A_p + \lambda B_p \} \quad (B.02)$$

où les A_p & B_p sont des orbitales atomiques appartenant à l'atome A & B respectivement/; dans le chapitre II ont été désignées par ϕ_A & ϕ_B respectivement. Il est facile de vérifier que ces orbitales ψ & Λ sont des cas particuliers de (A.11).

Il convient d'introduire l'énergie moyenne par liaison $\epsilon = \langle H \rangle / M$ au lieu de l'énergie moyenne de l'ensemble de liaisons. Elle s'écrit

$$\begin{aligned} \epsilon = 2 \langle \psi_p | & - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_A V^A + \sum_B V^B + \sum_q \left(V_q - \frac{1}{2} K_q \right) | \psi_p \rangle \\ & + \frac{1}{8} \sum_{\beta} \frac{Z_A Z_{\beta} e^2}{R_{A\beta}} + \frac{1}{8} \sum_{\alpha} \frac{Z_B Z_{\alpha} e^2}{R_{B\alpha}} \end{aligned} \quad (B.03)$$

V^A & V^B sont les potentiels d'interaction coulombienne électron-noyau

$$V^X_{(1)} = - \frac{Z_X e^2}{R_{X1}}$$

"1" réfère à l'un des deux électrons de la liaison; dans (B.03) les notations suivantes ont été utilisées.

$$\begin{aligned} \langle \psi_p | V_q(1) | \psi_p \rangle &= e^2 \langle \psi_p \psi_q | \frac{1}{r_{13}} | \psi_p \psi_q \rangle \\ \langle \psi_p | K_q(1) | \psi_p \rangle &= e^2 \langle \psi_p \psi_q | \frac{P_{13}}{r_{13}} | \psi_p \psi_q \rangle \end{aligned}$$

.../

où

$$\langle \psi_p \psi_q | \frac{1}{r_{ij}} | \psi_p \psi_q \rangle = \int \psi_p(i) \psi_q(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_p(i) \psi_q(j) d\tau_i d\tau_j$$

et P_{13} est l'opérateur qui permute les électrons 1 & 3.

Pour le calcul pratique, certaines approximations & simplifications concernant les intégrales sont nécessaires. Pour cela, considérons la liaison de référence p et ses plus proches voisins indiquées dans la figure B-1; il y en a trois du type p'

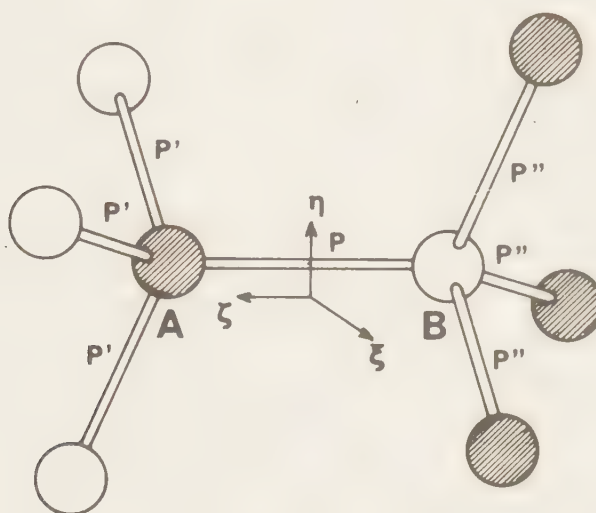


Fig . B - I

Les approximations de MULLIKEN (1949) & LOWDIN (1950) concernant les densités électroniques de recouvrement ont été utilisées pour le calcul des intégrales multicentres & les charges effectives atomiques. Plus particulièrement l'approximation du recouvrement différentiel nul a été utilisée et les densités de recouvrement $A_p(1) B_p(1)$ ont été exprimées en termes des densités atomiques $A_p(1)^2$ et $B_p(1)^2$

$$A_p(1)B_p(1) = S(\delta_A A_p(1)A_p(1) + \delta_B B_p(1)B_p(1)) \quad (\text{B.04})$$

où $\delta_A + \delta_B = 1$. L'approximation de MULLIKEN consiste à prendre $\delta_A = \delta_B = 0.5$.

Moyennant ces approximations décrites en détail dans COULSON & DOGGET(1968)

on obtient

...

$$\begin{aligned} \langle \psi_p | & - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{2} V_p + (V^A + 3W_{p'}) + (V^B + 3W_{p''}) + \frac{1}{8} \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} | \psi_p \rangle \\ & - 2 \langle \psi_p | \sum_{\alpha} G_{\alpha} (1 - \delta_{\alpha A}) (1 - \delta_{\alpha B}) | \psi_p \rangle \end{aligned} \quad (B.05)$$

où $W_r = V_r - \frac{1}{2} K_r$ et

$$G_{\alpha} = V_{\alpha} - \sum_{\xi} V(\alpha_{\xi} \alpha_{\xi}) \frac{q_{\alpha}}{2} - \frac{1}{16} \frac{Z_A Z_{\alpha} e^2}{R_{A\alpha}} - \frac{1}{16} \frac{Z_B Z_{\alpha} e^2}{R_{B\alpha}} \quad (\alpha \neq A, B) \quad (B.06)$$

$$V(A_q A_q) = \int A_q(1) \frac{e^2}{r_{12}} A_q(1) d\tau_1$$

$$q_A = \frac{2(1+2\delta_A \lambda S)}{(1+2\lambda S + \lambda^2)} \quad q_A + q_B = 2 \quad (B.07)$$

et les charges effectives atomiques statiques Q_i sont

$$Q_A = -Q_B = (Z_A - 4q_A) e \quad (B.08)$$

Elles satisfont la relation

$$Q_A + Q_B = 0 \quad (B.09)$$

La minimisation de l'énergie moyenne par liaison, (B.05) détermine λ .

Pour le calcul numérique, il faut connaître les valeurs de certaines intégrales électroniques & ioniques, qui figurent dans l'expression (B.05) de ϵ . Seul, le calcul pour le composé Nitride de Bore, BN, a été effectué complètement suivant ces lignes (COULSON, REDEI & STOCKER(1962) & COULSON & DOGGET(1968)). Pour les autres composés, une méthode semi-empirique a été utilisée. Ce calcul a été effectué par COULSON et al(1962) en utilisant des orbitales de Slater. GUBANOV (1959) & GUBANOV & PUSHKAREV(1961) ont proposé des classes de fonctions atomiques différentes, mais ils n'ont pas déterminé λ pour ce choix de fonctions.

L'expression à moyenner sur l'état ψ_p dans (B.05) peut être considérée comme un hamiltonien effectif d'une liaison; il contient les interactions à courte portée entre la liaison p et les liaisons voisines émanant des mêmes atomes que p et les interactions à longue portée décrites par le deuxième terme dans (B.05) qui est une sorte d'énergie de MADELUNG pour un cristal covalent. Le paramètre λ par conséquent dépend explicitement de ces deux classes d'interaction.

L'expression (B.05) peut s'écrire aussi sous la forme

$$\epsilon = \langle \psi_p | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{2} V_p + V_{e-n}^A + V_{e-n}^B + \frac{1}{8} \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} | \psi_p \rangle - 2 \langle \psi_p | \sum_{\alpha} G_{\alpha} (1-\delta_{\alpha A})(1-\delta_{\alpha B}) | \psi_p \rangle \quad (B.10)$$

où

$$V_{e-n}^A = V_{e-n}^A + 3W_{p'} \quad (B.11a)$$

et

$$V_{e-n}^B = V_{e-n}^B + 3W_{p''} \quad (B.11b)$$

sont maintenant les potentiels des ions A & B respectivement (voir Fig. B.1), modifiés par les interactions répulsives entre un électron de la liaison p et les électrons des liaisons adjacentes p' & p'' respectivement. G_{α} qui contient les interactions à longue portée se met également sous la forme

$$G_{\alpha} = V_{e-n}^{\alpha} - \frac{1}{16} \frac{Z_A Z_{\alpha} e^2}{R_{A\alpha}} - \frac{1}{16} \frac{Z_B Z_{\alpha} e^2}{R_{B\alpha}} \quad (B.12)$$

où

$$V_{e-n}^{\alpha} = V^{\alpha} - \sum_{\xi} V(\alpha_{\xi} \alpha_{\xi}) \frac{q_{\alpha}}{2} \quad (B.13)$$

est le potentiel de l'ion $\alpha \neq A, B$ modifié par les interactions électron-électron.

Une étude détaillée de l'influence des interactions à longue portée a été effectuée par COULSON & DOGGET(1968) pour le Nitride de Bore. En particulier, ces auteurs ainsi que COULSON, REDEI & STOCKER(1962) ont calculé les charges effectives atomiques statiques Q_i définies par (B.09). La valeur de cette quantité semble être surtout déterminée par le jeu entre les forces à courte portée et les forces à longue portée mentionnées ci-dessus. Dans leur calcul, ces auteurs appliquent l'approximation de MULLIKEN(1949), (B.04), avec $\delta_A = \delta_B = 0.5$. Un tel choix ne paraît pas justifiable pour des liaisons entre atomes non-identiques; un meilleur choix serait de prendre δ_A & δ_B proportionnels aux rayons covalents des atomes A & B respectivement. Récemment ATTARD et al(1968) par une analyse des données obtenues par mesures d'intensités de rayon X, ont déduit que $Q_{III} = -Q_V = -0.4e$. Ceci, d'ailleurs, semble compatible avec un modèle de calcul simplifié du coefficient de l'effet piézoélectrique dont les valeurs expérimentales sont à présent bien connues (ARLT & QUADFLIEG(1968)).

Si on adopte l'interprétation simple de λ donnée dans le ch. III, expression III.45 et Fig. III-1 (voir aussi COULSON et al (1962)) où on néglige le recouvrement S dans (B.07), cette valeur de Q_i correspondrait à $\lambda \approx 0.83$. Si on inclut le recouvrement et on fait un choix de δ_i , qui intervient dans (B.07), en tenant compte de l'inégalité des rayons covalents, on obtient une valeur de λ plus basse mais supérieure de celle calculée par COULSON et al(1962), $\lambda \approx 0.69$. Une étude critique de ces calculs en tenant compte des récents travaux de PHILLIPS(1968) semble en fait nécessaire. En réalité les valeurs de Q_i déterminées par la technique des rayons X comportent une incertitude (GIROTA(1967)) due à un certain arbitraire dans la subdivision de la cellule unité en volumes atomiques. De même dans le cas de l'effet piezoélectrique intervient une contribution due à la déformation des nuages électroniques. Vu l'arbitraire, aussi bien dans la définition théorique qu'expérimentale de Q_i , cette quantité ne paraît pas être une représentation adéquate de la distribution réelle des charges de valence dans un composé III-V. Dans nos calculs avec des orbitales moléculaires nous avons utilisé les valeurs de COULSON et al(1962). Une description de ces orbitales est donnée plus loin.

Récemment PHILLIPS (1968) basé sur les résultats obtenus par la méthode du pseudopotentiel en théorie des bandes a proposé un modèle diélectrique pour représenter la distribution électronique de valence dans ces composés. Cet auteur abandonne la description en termes d'orbitales moléculaires, ψ , et atomiques, ϕ_A & ϕ_B et introduit à leur place la constante diélectrique de liaison $\epsilon(q, E_g^{AB})$ qui est égale à la constante diélectrique du milieu et les constantes diélectriques atomiques, $\epsilon^A(q, E_g^A)$ & $\epsilon^B(q, E_g^B)$, pour les atomes A et B respectivement; les E_g^{AB} , E_g^A & E_g^B sont des énergies moyennes de liaison & atomiques respectivement. Pour $q=0$ ces constantes diélectriques sont finies, ϵ_ω^A , ϵ^A & ϵ^B respectivement & se réduisent à une expression analogue à celle de PENN(1962). En ce qui concerne les interactions entre

les charges, celles-ci apparaissent distribuées de telle manière qu'il y ait globalement des charges positives $e_A = \frac{Z_A}{\epsilon_A} e$ & $e_B = \frac{Z_B}{\epsilon_B} e$ sur les atomes A & B respectivement et une charge négative $-\frac{2e}{\epsilon_\infty}$ sur chaque liaison; la position de cette dernière charge est appelée site covalent. La condition de neutralité des charges pour chaque cellule-unité donne

$$\frac{8}{\epsilon_\infty} = \frac{Z_A}{\epsilon_A} + \frac{Z_B}{\epsilon_B} \quad (B.14)$$

qui est analogue à la représentation orbitale (B.02). L'accumulation de la charge électronique sur les sites covalents est due à l'interférence des ondes planes par les différents sites et cette interférence est surtout grande là où le recouvrement des potentiels des différents sites est appréciable. Ce recouvrement des potentiels est défini par

$$O_\infty(\underline{r}) = \frac{1}{2} \frac{\left| \sum_\alpha V_\alpha(\underline{r}-\underline{R}_\alpha) \right|^2}{\sum_\alpha \left| V_\alpha(\underline{r}-\underline{R}_\alpha) \right|^2} \quad (B.15)$$

où $V_\alpha(\underline{r}-\underline{R}_\alpha)$ est le potentiel local dû à la charge centrée en $\underline{R}_\alpha$ et la somme dans (B.15) est étendue à tous les sites atomiques & covalents. La position des sites covalents est obtenue en minimisant $O_\infty(\underline{r})$. Si nous négligeons les interactions entre liaisons, cette expression se simplifie et la position de chaque site covalent est déterminée uniquement en termes des potentiels des atomes plus proches où les effets d'écran des autres charges sont inclus d'une manière approchée dans le potentiel. L'expression (B.11) devient alors

$$O_2(\underline{r}) = \frac{1}{2} \frac{\left| V_{III}(\underline{r}) + V_V(\underline{r}-\underline{R}) \right|^2}{\left| V_{III}(\underline{r}) \right|^2 + \left| V_V(\underline{r}-\underline{R}) \right|^2} \quad (B.16)$$

La valeur maximale de cette quantité est acquise quand

$$V_{III}(\underline{r}) = V_V(\underline{r}-\underline{R}) \quad (B.17)$$

qui est la condition (III.60) utilisée dans nos calculs. Pour des composés à caractère fortement ionique, les prescriptions précédentes sont probablement en défaut.

b) Orbitales moléculaires de COULSON, REDEI & STOCKER

Les orbitales ϕ_A & ϕ_B de COULSON, REDEI & STOCKER sont des fonctions hybrides sp^3 formées avec des orbitales atomiques de Slater. La partie radiale de ces orbitales, la même pour les états s & p, est définie par l'expression

$$R(r_i) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{(2 - \lambda_i)^{n_i^*+0.5}}{(2n_i^*+1)^{1/2}} r_i^{n_i^*-1} e^{-\lambda_i r_i} \quad (B.19)$$

où i désigne les atomes A ou B. A chaque liaison ϕ_A & ϕ_B sont dirigées le long de l'axe de liaison, l'une vers l'autre, et se recouvrent d'une manière importante.

TABLEAU B-1a

Valeurs de λ , ζ_i & n_i^* intervenant dans les orbitales CRS pour les composés III-V. En bas du tableau, nous donnons aussi les valeurs correspondantes pour les semi-conducteurs Sn, Ge & Si

Composé	λ	ζ_{III}	ζ_V	n_{III}^*	n_V^*
InSb	0.68	1.162	1.662	4	4
InAs	0.68	1.162	1.797	4	3.7
InP	0.68	1.162	1.717	4	3
GaSb	0.69	1.257	1.662	3.7	4
GaAs	0.68	1.257	1.794	3.7	3.7
GaP	0.68	1.257	1.717	3.7	3
AlSb	0.69	1.050	1.662	3	4
BP	0.71	1.125	1.717	2	3
Sn	1.00	1.383		4	
Ge	1.00	1.527		3.7	
Si	1.00	1.412		3	

(Les valeurs de ζ_i sont en unités atomiques)

Par contre, le recouvrement entre orbitales atomiques sp^3 , non couplées pour former des orbitales moléculaires (B.02) est petit. Les orbitales complètes sont

$$\psi_A = \frac{1}{2} \frac{(2\zeta_A)^{n_A^*+0.5}}{\sqrt{4\pi} \Gamma(2n_A^*+1)^{1/2}} r_A^{n_A^*-1} e^{-\zeta_A r_A} (1+3 \cos \theta_A) \quad (B.20)$$

et de même pour ϕ_B .

Les paramètres ζ_i (à ne pas confondre avec les coordonnées (fig.A-2), l'exposant orbital et n_i^* , le nombre quantique total effectif, ont été déterminés à l'aide des règles habituelles et correspondent selon CRS à des atomes à coordination tétraédrale de charge A & B. Autrement dit, seule, la configuration A B est gardée. Le paramètre λ a été déterminé par CRS en utilisant la procédure habituelle de la méthode LCAO-MO. Sa valeur a été obtenue, 0.68, pour la plupart des composés III-V.

TABLEAU B-1b

Valeurs en unités atomiques des premiers moments de la distribution de la densité électronique d'une liaison décrite par les orbitales de COULSON et al (1962)

Composé	S	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^3 \rangle$	$\langle r^4 \rangle$	$\langle r^5 \rangle$
InSb	0.713	0.539	2.123	-3.159	1.590	-0.319
InAs	0.681	0.519	2.007	-3.170	1.773	-0.398
InP	0.606	0.701	2.190	-5.124	1.800	-0.678
CaSb	0.726	0.381	2.557	-0.304	1.138	-0.225
GaAs	0.707	0.467	2.156	-3.119	1.697	-0.313
GaP	0.647	0.548	1.986	-2.551	1.715	-0.434
AlSb	0.725	0.374	2.538	-1.197	1.117	-0.157
BiP	0.702	0.195	1.460	-0.031	1.245	-0.12
Si	0.715	0.4	2.150	-3.0	1.78	0.3
Ge	0.754	0.3	2.294	-3.1	2.11	0.3
Sn	0.704	0.3	2.905	0.0	2.869	0.3

COULSON, REDEI & STOCKER ont utilisé la même méthode pour les composés II-VI & I-VII mais l'émission d'autres configurations électroniques que celle considérée par ces auteurs paraît être une simplification non justifiée. Dans la figure A-4a, nous avons tracé les cartes de niveau de la densité électronique pour GaAs & Ge et dans Fig. A-4b celles de InSb, InAs, InP. Les valeurs des paramètres λ , ζ_i & n_i^* sont données dans le tableau B-1a et celles du recouvrement S et des moments $\langle \zeta \rangle$, $\langle \zeta^2 \rangle$, $\langle \zeta^3 \rangle$, $\langle \xi^2 \rangle$ et $\langle \xi^2 \zeta \rangle$ dans le Tableau

C. Orbitales moléculaires de GUBANOV-PUSHKAREV & GUBANOV

Les orbitales moléculaires de GUBANOV & GUBANOV-PUSHKAREV ϕ_A & ϕ_B sont aussi des orbitales hybrides sp^3 avec la même partie angulaire que les orbitales de COULSON, REDEI & STOCKER, mais leurs parties radiales sont

$$R_G(r) = a(e^{-\frac{r}{cr_c}} - b e^{-\frac{r}{r_i}}) \quad (B.21a)$$

$$R_{GP}(r) = ar(e^{-\frac{2r}{r_c}} - b e^{-\frac{4r}{r_i}}) \quad (B.21b)$$

respectivement; r_c & r_i sont les rayons covalents tétraédraux et ioniques respectivement pour l'atome (Tabl.II-1). Ces orbitales ont un noeud. Les constantes a & b sont déterminées de la manière suivante pour les deux cas . b est déterminé par la condition

$$\int_0^{r_i} r^2 R(r) dr = 0$$

qui est équivalent à dire que la fonction R(r) est orthogonale à la fonction d'onde décrivant une distribution uniforme à l'intérieur de la sphère de rayon r_i .

a est déterminé par la condition de normalisation

$$\int_0^\infty r^2 R^2(r) dr = 1$$

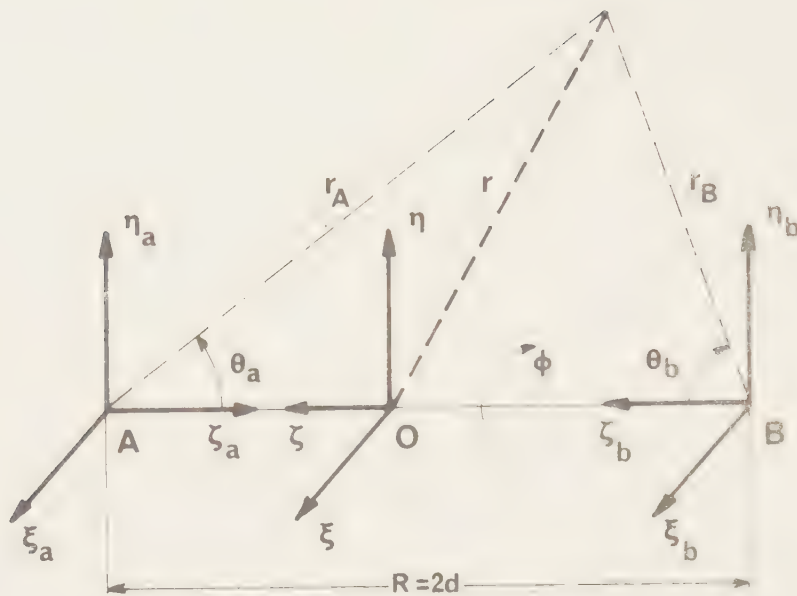
Le paramètre c a été pris d'une manière arbitraire égal à $\frac{3}{4}$ au cas des orbitales de GUBANOV.

La différence essentielle entre la classe des fonctions (B.21a) et celle de (B.21b) est la présence du facteur r au front des fonctions de cette dernière classe. La conséquence essentielle est que les orbitales de GP sont moins étendues latéralement que les orbitales (6) Pour les orbitales moléculaires formées à partir de ces orbitales atomiques, nous avons pris arbitrairement $\lambda=0.70$ pour tous les composés. Dans le tableau B-2, nous donnons les valeurs du recouvrement S et des moments $\langle \zeta \rangle$, $\langle \hat{\zeta}^2 \rangle$, $\langle \hat{\zeta}^3 \rangle$, $\langle \xi^2 \rangle$ & $\langle \xi^2 \hat{\zeta} \rangle$ pour les deux classes de fonctions.

TABLEAU B-2

Valeurs en unités atomiques des premiers moments de la distribution de la densité électronique d'une liaison décrite par les orbitales de GUBANOV(1959) & GUBANOV-PUSHKAREV (1960); dans chaque couple de valeurs, la valeur du haut est celle obtenue avec les orbitales de GUBANOV et celle du bas par les orbitales de GUBANOV-PUSHKAREV.

Composé	S	$\langle \zeta \rangle$	$\langle \hat{\zeta}^2 \rangle$	$\langle \hat{\zeta}^3 \rangle$	$\langle \xi^2 \rangle$	$\langle \xi^2 \hat{\zeta} \rangle$
GaAs	0.721	0.19	2.60	0.60	4.06	-0.41
	0.744	0.24	2.35	0.86	2.55	0.27
InAs	0.636	0.33	3.11	- 4.62	5.04	- 1.68
	0.723	0.38	2.62	- 1.33	2.95	0.52
GaP	0.70	0.30	2.30	- 1.65	3.43	- 0.62
	0.736	0.29	2.15	- 0.11	2.32	0.14
BP	0.716	- 0.03	1.78	3.06	2.14	0.19
	0.725	0.03	1.67	2.20	1.71	0.28

d) Coordonnées sphériques

Convention d'axes pour une liaison AB
(A $\equiv$ element V , B $\equiv$ element III)

Fig. B-2

Pour les calculs avec des orbitales moléculaires à deux centres, il convient d'utiliser les systèmes des coordonnées sphériques. Dans la figure B-2, nous avons indiqué les conventions pour les trois trièdres cartésiens $A\xi_a\eta_az_a$, $O\xi\eta z$ & $B\xi_b\eta_bz_b$ centrés à A, O & B, respectivement. Les coordonnées d'un électron de liaison sont :

$$\rho = \frac{r_A + r_B}{2d} \quad 1 \leq \rho < \infty$$

$$\nu = \frac{r_A - r_B}{2d} \quad -1 < \nu < 1$$

et l'angle azimut ϕ . On peut montrer que

...

$$\xi = d(\mu^2 - 1)^{1/2} (1 - \nu^2)^{1/2} \cos \phi$$

$$\eta = d(\mu^2 - 1)^{1/2} (1 - \nu^2)^{1/2} \sin \phi$$

$$\zeta = - d\mu\nu$$

$$d\tau = d^3(\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi$$

$$\nabla^2 f = \frac{d^2}{(\mu^2 - \nu^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ (\mu^2 - 1) \frac{\partial f}{\partial \mu} \right\} + \frac{\partial}{\partial \nu} \left\{ (1 - \nu^2) \frac{\partial f}{\partial \nu} \right\} + \frac{(\mu^2 - \nu^2)}{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \right\}$$

$$\underline{\nabla f} \cdot \underline{\nabla g} = \frac{d^2}{(\mu^2 - \nu^2)} \left\{ (\mu^2 - 1) \frac{\partial f}{\partial \mu} \cdot \frac{\partial g}{\partial \mu} + (1 - \nu^2) \frac{\partial f}{\partial \nu} \cdot \frac{\partial g}{\partial \nu} + \frac{(\mu^2 - \nu^2)}{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \frac{\partial f}{\partial \phi} \cdot \frac{\partial g}{\partial \phi} \right\}$$

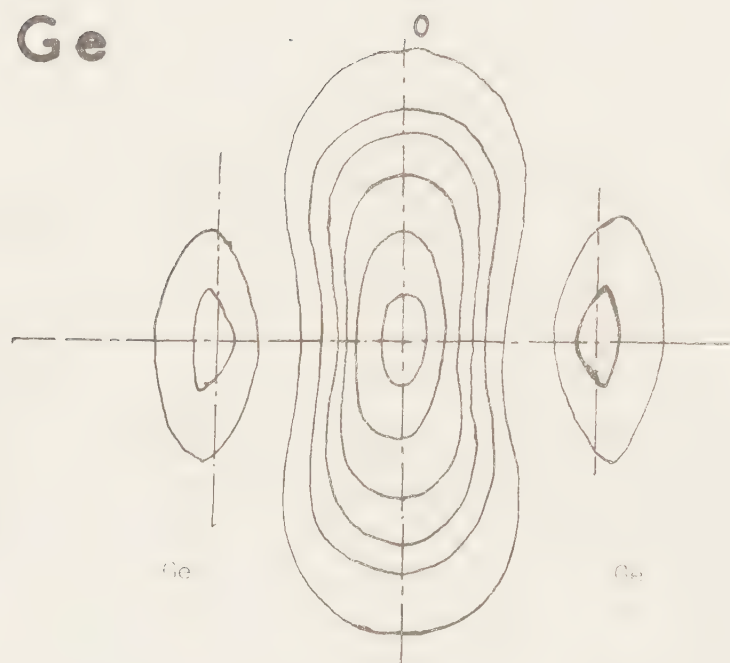
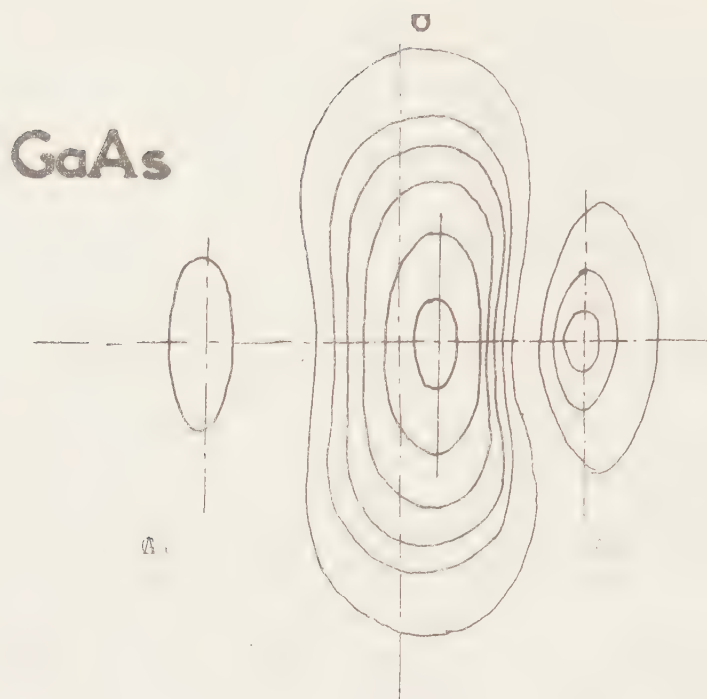


FIG. B-3a

Courbes de niveau de la densité électronique de liaison dans les composés BP (phosphure de Bore) et InP (phosphure d' indium) décrite par les orbitales de COULSON, REDEI et STOCKER(1962). La distribution de la densité dansBP est presque symétrique par rapport à l' axe 0

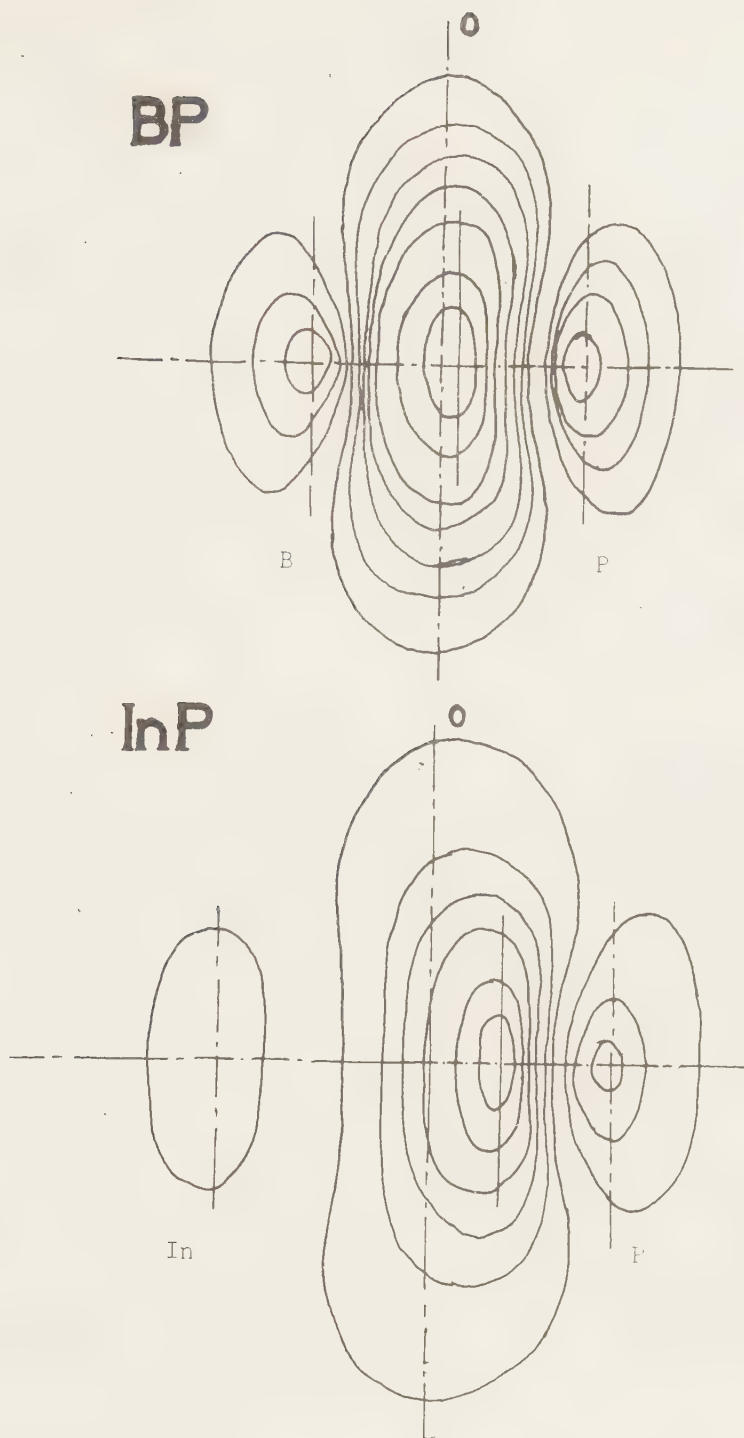


FIG. B-3b

Courbes de niveau de la densité électronique de liaison dans le composé GaAs (arsenure de gallium) et l'élément Ge (germanium) décrite par les orbitales de COULSON, REDEI et STOCKER (1962). La distribution de la densité dans Ge est symétrique par rapport à l'axe 0.

APPENDICE C - CALCUL VARIATIONNEL DES PERTURBATIONS

1. Perturbations indépendantes du temps

a) Principe de la méthode. Formulation exacte

Nous donnons un bref résumé de la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger. Pour plus de détails, nous renvoyons à l'article de HIRSCHFELDER, BYERS-BROWN & EPSTEIN (1964).

La théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger est utilisée pour obtenir les changements apportés aux niveaux discrets, aux fonctions propres ainsi qu'aux valeurs moyennes des opérateurs d'un système quantique décrit par un hamiltonien H_0 quand on lui applique une perturbation H' supposée petite. Posons

$$H = H_0 + H'$$

et désignons par $\psi_\ell^{(0)}$ & $E_\ell^{(0)}$ les fonctions propres et énergies respectivement de H_0 et par ψ_ℓ & E_ℓ , ceux de H ; $H\psi_\ell = E_\ell \psi_\ell$ (C.01), H_0 & H' sont hermitiques.

Pour des H' suffisamment faibles, on suppose que les quantités qui nous concernent peuvent être développées en séries de H' . On pose

$$\psi_\ell = \psi_\ell^{(0)} + \psi_\ell^{(1)} + \psi_\ell^{(2)} + \dots \quad (C.02a)$$

$$E_\ell = E_\ell^{(0)} + E_\ell^{(1)} + E_\ell^{(2)} + \dots \quad (C.02b)$$

où nous avons anticipé que pour H' tendant vers zéro ψ_ℓ devient une fonction propre $\psi_\ell^{(0)}$ du système non perturbé. Substituons les développements (C.02a) & (C.02b) dans (C.02) et égalisons les termes de même puissance en H' dans les deux membres de l'équation ainsi obtenue; on obtient la chaîne des équations suivantes

$$(H_0 - E_\ell^{(0)})\psi_\ell^{(0)} = 0 \quad (C.03a)$$

$$(H_0 - E_\ell^{(0)})\psi_\ell^{(1)} + (H' - \langle \psi_\ell^{(0)} | H' | \psi_\ell^{(0)} \rangle) \psi_\ell^{(0)} = 0 \quad (C.03b)$$

$$(H_0 - E_\ell^{(0)})\psi_\ell^{(n)} + (H' - \langle \psi_\ell^{(0)} | H' | \psi_\ell^{(0)} \rangle) \psi_\ell^{(n-1)} = \sum_{k=2}^n E_\ell^{(k)} \psi_\ell^{(n-k)} \quad (C.03c)$$

A ces équations, il faut ajouter la condition de normalisation à l'unité de ψ_ℓ :

$$\langle \psi_\ell | \psi_\ell \rangle = 1 \quad (C.04)$$

En remplaçant le développement (C.02a) dans (C.04) et exigeant que celle-ci soit satisfaite pour tous les ordres en puissances de H' , on obtient :

$$\sum_{k=0}^n \langle \psi_{\ell}^{(k)}, \psi_{\ell}^{(n-k)} \rangle = 0 \tag{C.05}$$

L'ensemble des équations (C.03) et les relations (C.05) déterminent les $\psi_{\ell}^{(n)}$ & $E_{\ell}^{(n)}$. Les $E_{\ell}^{(n)}$ sont obtenues en formant le produit scalaire de $\psi_{\ell}^{(0)}$ avec chacune des équations (C.03). Puisque H_0 est hermétique on a

$$\langle \psi_{\ell}^{(0)}, (H_0 - E_{\ell}^{(0)}) \psi_{\ell}^{(1)} \rangle = \langle (H_0 - E_{\ell}^{(0)}) \psi_{\ell}^{(0)}, \psi_{\ell}^{(1)} \rangle = 0$$

et après un réarrangement des termes, on obtient

$$E_{\ell}^{(1)} = \langle \psi_{\ell}^{(0)}, H' \psi_{\ell}^{(0)} \rangle \tag{C.06a}$$

$$E_{\ell}^{(2)} = \langle \psi_{\ell}^{(0)}, (H' - \langle \psi_{\ell}^{(0)}, H' \psi_{\ell}^{(0)} \rangle) \psi_{\ell}^{(1)} \rangle \tag{C.06b}$$

$$E_{\ell}^{(n)} = \langle \psi_{\ell}^{(0)}, (H' - \langle \psi_{\ell}^{(0)}, H' \psi_{\ell}^{(0)} \rangle) \psi_{\ell}^{(n-1)} \rangle - \sum_{k=1}^{n-1} \langle \psi_{\ell}^{(0)}, \psi_{\ell}^{(k)} \rangle E_{\ell}^{(n-k)} \tag{C.06c}$$

Ces expressions peuvent être simplifiées de la façon suivante :

On forme le produit scalaire de (C.03b) avec $\psi_{\ell}^{(n-1)}$ et de (C.03c) avec $\psi_{\ell}^{(1)}$ et après avoir changé n en $n-1$ dans (C.03c). En utilisant la propriété d'herméticité de H' & H_0 et posant $H' = H' - \langle \psi_{\ell}^{(0)}, H' \psi_{\ell}^{(0)} \rangle$ on obtient

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\ell}^{(n-1)}, H' \psi_{\ell}^{(0)} \rangle &= - \langle \psi_{\ell}^{(1)}, (H_0 - E_{\ell}^{(0)}) \psi_{\ell}^{(n-1)} \rangle \\ &= \langle \psi_{\ell}^{(1)}, H' \psi_{\ell}^{(n-2)} \rangle - \sum_{j=2}^{n-1} \langle \psi_{\ell}^{(1)}, \psi_{\ell}^{(n-1-j)} \rangle E_{\ell}^{(j)} \end{aligned} \tag{C.07}$$

De même, on forme le produit scalaire de (C.03c) avec $\psi_{\ell}^{(k)}$ et $\psi_{\ell}^{(n-k)}$ successivement après avoir changé n en $n-k$ et k dans (C.03c) respectivement.

En utilisant de nouveau la propriété d'herméticité de H_0 et H' , on obtient

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\ell}^{(k-1)}, H' \psi_{\ell}^{(n-k)} \rangle &= - \langle \psi_{\ell}^{(k)}, (H_0 - E_{\ell}^{(0)}) \psi_{\ell}^{(n-k)} \rangle + \sum_{j=2}^k \langle \psi_{\ell}^{(k-j)}, \psi_{\ell}^{(n-k-j)} \rangle E_{\ell}^{(j)} \\ &= \langle \psi_{\ell}^{(k)}, H' \psi_{\ell}^{(n-1-k)} \rangle + \sum_{j=2}^k \langle \psi_{\ell}^{(k-j)}, \psi_{\ell}^{(n-k-j)} \rangle E_{\ell}^{(j)} \\ &= \sum_{j=2}^{n-k} \langle \psi_{\ell}^{(k)}, \psi_{\ell}^{(n-k-j)} \rangle E_{\ell}^{(j)} \end{aligned} \tag{C.08}$$

qui est une formule de recursion.

Utilisons maintenant (C.07) et la condition de normalisation (C.05) dans

l'expression (C.06c); on obtient .

$$E_\ell^{(n)} = \langle \psi_\ell^{(n)}, H' \psi_\ell^{(n)} \rangle = \sum_{j=2}^{n-2} E_\ell^{(j)} \langle \psi_\ell^{(j)}, \psi_\ell^{(n-j)} \rangle + \langle \psi_\ell^{(n)}, \psi_\ell^{(n)} \rangle$$

En combinant cette équation avec (C.08), après avoir remplacé $k=2$ et utilisé

les conditions de normalisation (C.05) on obtient

$$E_\ell^{(n)} = \langle \psi_\ell^{(n)}, H' \psi_\ell^{(n)} \rangle = \sum_{j=k+1}^{n-k} \sum_{s=0}^k E_\ell^{(j)} \langle \psi_\ell^{(s)}, \psi_\ell^{(n-j-s)} \rangle = \sum_{j=2}^k \sum_{s=k+1-j}^k E_\ell^{(j)} \langle \psi_\ell^{(s)}, \psi_\ell^{(n-j-s)} \rangle \quad (C.09)$$

Cette équation reste invariante quand on utilise la formule de récursion (C.08);

elle est valable pour $k \geq 2$ et $2k \leq n$. Considérons les deux cas de n pair et impair

séparément. En remplaçant $n = 2m$ et $k = m-1$ dans (C.09) on obtient

$$E_\ell^{(2m)} = \langle \psi_\ell^{(2m)}, H' \psi_\ell^{(2m)} \rangle = \sum_{k=2}^m E_\ell^{(k)} \sum_{j=0}^{m-k} \langle \psi_\ell^{(j)}, \psi_\ell^{(2m-j-k)} \rangle \quad (C.10)$$

De même pour n impair, en remplaçant $n=2m+1$ et $k=m$ dans (C.09), on obtient

$$E_\ell^{(2m+1)} = \langle \psi_\ell^{(2m+1)}, H' \psi_\ell^{(2m+1)} \rangle = \sum_{k=2}^m E_\ell^{(k)} \sum_{j=0}^{m-k} \langle \psi_\ell^{(j)}, \psi_\ell^{(2m+1-j-k)} \rangle \quad (C.11)$$

Ces deux équations peuvent être résumées par le théorème suivant : valable quand H^0 et H' sont hermétiques.

Théorème : Pour le calcul du changement de l'énergie E_ℓ au $(2m+1)$ ou $2m$ -ième ordre, il suffit de connaître la fonction d'onde perturbée au m -ième ordre.

Habituellement, on exprime les $E_\ell^{(n)}$ & $\psi_\ell^{(n)}$ en termes uniquement des états propres $E_i^{(0)}$ & $\psi_i^{(0)}$ du système non perturbé. L'espace de $\psi_\ell^{(n)}$ étant le même que celui des $\psi_\ell^{(0)}$ on écrit

$$\psi_\ell^{(n)} = \sum_k a_{k\ell}^{(n)} \psi_k^{(0)}$$

et on remplace dans les équations (C.03). Pour $n=1$ & 2 on obtient respectivement

$$E_\ell^{(1)} = \sum_j \psi_j^{(0)} \frac{\langle \psi_j^{(0)}, H' \psi_\ell^{(0)} \rangle}{E_\ell^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (C.11a)$$

$$\psi_\ell^{(2)} = \sum_j \sum_k \psi_k^{(0)} \frac{\langle \psi_k^{(0)}, H' \psi_j^{(0)} \rangle \langle \psi_j^{(0)}, \psi_\ell^{(0)} \rangle}{(E_\ell^{(0)} - E_j^{(0)})(E_j^{(0)} - E_k^{(0)})} - \frac{1}{2} \sum_j \psi_j^{(0)} \frac{\langle \psi_\ell^{(0)}, H' \psi_j^{(0)} \rangle \langle \psi_j^{(0)}, \psi_\ell^{(0)} \rangle}{(E_\ell^{(0)} - E_j^{(0)})^2} \quad (C.11b)$$

D'après le théorème avec $\psi^{(1)}$ & $\psi^{(2)}$ on peut déterminer les $E^{(n)}$ jusqu'au cinquième ordre; pour les applications dont on a besoin, il suffit jusqu'au quatrième ordre inclus. On obtient

$$E^{(2)} = \sum_i \frac{\langle 0 | H' | i \rangle \langle i | H' | 0 \rangle}{(E_0^{(0)} - E_i^{(0)})} \quad (C.12a)$$

$$E^{(3)} = \sum_{i,j} \frac{\langle 0 | H' | i \rangle \langle i | H' | j \rangle \langle j | H' | 0 \rangle}{(E_0^{(0)} - E_i^{(0)}) (E_0^{(0)} - E_j^{(0)})} \quad (C.12b)$$

$$E^{(4)} = \sum_{i,j,k} \frac{\langle 0 | H' | i \rangle \langle i | H' | j \rangle \langle j | H' | k \rangle \langle k | H' | 0 \rangle}{(E_0^{(0)} - E_i^{(0)}) (E_0^{(0)} - E_j^{(0)}) (E_0^{(0)} - E_k^{(0)})} - \sum_i \frac{\langle 0 | H' | i \rangle \langle i | H' | 0 \rangle}{(E_0^{(0)} - E_i^{(0)})} \sum_k \frac{\langle 0 | H' | k \rangle \langle k | H' | 0 \rangle}{(E_0^{(0)} - E_k^{(0)})} \quad (C.12c)$$

Ces expressions permettent en principe de calculer les changements $E^{(n)}$ & $\psi_\ell^{(n)}$ si l'on a résolu le problème de valeurs propres pour le cas non perturbé, à savoir

$$H_0 \psi_\ell^{(0)} = E_\ell^{(0)} \psi_\ell^{(0)}$$

C'est rarement le cas et même alors l'évaluation de tous les éléments de matrice et l'exécution des sommations intermédiaires sur tous les états telles qu'elles apparaissent dans les expressions (C.11a,b) posent des problèmes de difficulté insurmontables. Pour ces raisons, il est intéressant d'examiner directement les équations différentielles (C.03) auxquelles satisfont les $\psi^{(n)}$. Ces équations sont couplées mais leur solution est facilitée par le fait qu'elles sont inhomogènes et des méthodes élaborées de solution de telles équations existent et qui peuvent être utilisées avec profit. Une fois la solution obtenue, soit exacte, soit approchée, l'évaluation des expressions (C.10a,b) est immédiate, se réduisant au calcul numérique de quelques intégrales.

Dans ce qui suit, nous donnons le principe de la méthode pour la détermination de $\psi^{(1)}$ & $\psi^{(2)}$ dont nous avons besoin dans le texte. De plus, nous considérons uniquement l'état fondamental du système non perturbé et on désignera par $\psi^{(0)}$ sa fonction d'onde et par $\langle A \rangle$ la valeur moyenne d'un opérateur A du système en cet état; on supposera que cet état n'est pas dégénéré et que sa fonction d'onde $\psi^{(0)}$ ne comporte pas de noeuds. Les deux équations (C.03b) & (C.03c) s'écrivent

$$(H_0 - E^{(0)})\psi^{(1)} + (H' - \langle H' \rangle)\psi^{(0)} = 0 \quad (C.13a)$$

$$(H_0 - E^{(0)})\psi^{(2)} + (H' - \langle H' \rangle)\psi^{(1)} = E^{(2)}\psi^{(0)} \quad (C.13b)$$

avec les conditions de normalisation

$$\langle \psi^{(0)}, \psi^{(1)} \rangle = 0 \quad (C.14a)$$

$$2\langle \psi^{(0)}, \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(0)}, \psi^{(1)} \rangle = 0 \quad (C.14b)$$

Posons

$$\psi^{(1)} = F\psi^{(0)} \quad (C.15a)$$

$$\psi^{(2)} = G\psi^{(0)} \quad (C.15b)$$

et remplaçons dans (C.13a) & (C.13b); on obtient

$$[H_0, F]\psi^{(0)} + (H' - \langle H' \rangle)\psi^{(0)} = 0 \quad (C.16a)$$

$$[H_0, G]\psi^{(0)} + (H' - \langle H' \rangle)E\psi^{(0)} = \langle \hat{H}' F \rangle \psi^{(0)} \quad (C.16b)$$

Nous nous limitons au cas où le hamiltonien H_0 est de la forme

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + U_0(x_i) \quad (C.17)$$

et U_0 est un scalaire ; F & G sont aussi des scalaires dans ce cas et les équations (C.16a) & (C.16b) deviennent

$$\sum_i \nabla_i (\rho \nabla F) = -\frac{2m}{\hbar^2} \hat{H}' \rho \quad (C.18a)$$

$$\sum_i \nabla_i (\rho \nabla G) = -\frac{2m}{\hbar^2} (\hat{H}' F - \langle \hat{H}' F \rangle) \rho \quad (C.18b)$$

respectivement; $\rho = \psi^{(0)} \psi^{(0)}$ est la densité électronique correspondant à l'état fondamental.

Pour déterminer F & G à partir de ces équations, il faut imposer des conditions aux limites. Tenant compte des définitions (C.15a) & (C.15b), ces conditions font à l'infini

$$F\psi^{(0)} = 0 \quad \rho \nabla F = 0 \quad (C.19a)$$

$$\& \quad G\psi^{(0)} = 0 \quad \rho \nabla G = 0 \quad (C.19b)$$

Les solutions sont obtenues à une constante près que l'on détermine par les conditions de normalisation (C.14a) & (C.14b), soit

$$\langle F \rangle = 0 \quad (C.20a)$$

$$\langle G \rangle = -\frac{1}{\langle \hat{H}' F \rangle} \quad (C.20b)$$

En termes de ces fonctions, les énergies perturbées jusqu'au quatrième ordre sont

$$E^{(2)} = \langle 0 | H' F | 0 \rangle \quad (C.21a)$$

$$E^{(3)} = \langle 0 | F H' F | 0 \rangle \quad (C.21b)$$

$$E^{(4)} = \langle 0 | G H' F | 0 \rangle + \langle 0 | F H' | 0 \rangle \langle 0 | G | 0 \rangle \quad (C.21c)$$

Ces expressions peuvent être obtenues aussi à partir des expressions habituelles (12a,b,c) en remarquant que F & G satisfont aux identités

$$(E_m^{(0)} - E_0^{(0)}) \langle \psi_m^{(0)}, F \psi^{(0)} \rangle + \langle \psi_m^{(0)}, H' \psi^{(0)} \rangle = 0 \quad (C.22a)$$

$$(E_m^{(0)} - E_0^{(0)}) \langle \psi_m^{(0)}, G \psi^{(0)} \rangle + \langle \psi_m^{(0)}, (H' F - \langle H' F \rangle) \psi^{(0)} \rangle = 0 \quad (C.22b)$$

obtenues en formant le produit scalaire de $\psi_m^{(0)}$ avec chacune des équations (C.15a) & (C.15b).

Il y a deux remarques importantes à faire :

Remarque A : La seule connaissance de la fonction d'onde du fondamental ou plutôt celle de la distribution de la densité électronique suffit pour déterminer $\psi^{(1)}$ & $\psi^{(2)}$ à partir des équations (C.18a) & (C.18b) et calculer les énergies perturbées correspondantes.

Remarque B : Le potentiel V_0 n'intervient pas explicitement dans les équations (C.18a) & (C.18b).

En fait, la connaissance de la fonction d'onde du fondamental contient implicitement celle du potentiel puisque l'on a :

$$U_0 \psi^{(0)} = (E_0^{(0)} - T) \psi^{(0)} \quad (C.23)$$

qui détermine le potentiel à une constante près.

SCHWARTZ (1959) a démontré que les équations (C.16a,b) peuvent être dérivées à partir d'un principe variationnel portant sur les fonctionnelles

$$J(\phi_1) = \langle 0 | (\phi_1 (H' - \langle H' \rangle) + (H' - \langle H' \rangle) \phi_1 - \frac{1}{2} [\phi_1, [\phi_1, H_0]]) | 0 \rangle \quad (C.24a)$$

$$K(\phi_2) = \langle 0 | (\phi_2 (\phi_1 \tilde{H}' - \langle \phi_1 \tilde{H}' \rangle) + (\phi_1 \tilde{H}' - \langle \phi_1 \tilde{H}' \rangle) \phi_2 - \frac{1}{2} [\phi_2, [\phi_2, H_0]]) | 0 \rangle \quad (C.24b)$$

Ces fonctionnelles sont stationnaires pour des variations arbitraires de ϕ_1 & ϕ_2 satisfaisant les conditions aux limites (C.19a,b) si les ϕ_1 & ϕ_2 sont égales respectivement à F & G et obéissent aux équations (C.18a) & (C.18b). C'est la formulation variationnelle des perturbations qui est généralement utilisée en pratique sauf pour des problèmes à un centre (atomiques) où le calcul numérique des équations (C.16a) & (C.16b) est exécutable avec une certaine facilité (STERNHEIMER (1954)). Les solutions de ces équations sont d'ailleurs explicitement obtenues pour le cas de l'atome de l'hydrogène soumis à un champ électrique statique : $H' = -e\mathcal{E}r$. Pour le niveau fondamental

$|\psi_{1s}^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$ d'énergie E_{1s} , on obtient

$$|\psi_{1s}^{(1)}\rangle_x = \frac{\mathcal{E}_x}{2E_{1s}} (r + r^2/2a_0) P_1^0(\cos\theta) |\psi_{1s}^{(0)}\rangle$$

$$|\psi_{1s}^{(2)}\rangle_{zz} = \frac{\mathcal{E}_z^2}{96 E_{1s}^2} \left\{ (18r^2 + 6r^3/a_0 + r^4/a_0^2 - \frac{243}{2}) + (15r^2 + 10r^3/a_0 + 2r^4/a_0) P_2^0(\cos\theta) \right\} |\psi_{1s}^{(0)}\rangle$$

$$|\psi_{1s}^{(2)}\rangle_{xz} = \frac{\mathcal{E}_z \mathcal{E}_x}{192 E_{1s}^2} \left\{ 15r^2 + 10r^3/a_0 + 2r^4/a_0^2 \right\} P_2^1(\cos\theta) \cos\phi |\psi_{1s}^{(0)}\rangle$$

les indices indiquent la symétrie des fonctions perturbées. & $\mathcal{E} = (\mathcal{E}_x, \mathcal{E}_y, \mathcal{E}_z)$

b) Applications

A l'exception du problème de l'atome d'hydrogène perturbé par un champ électrique mentionné ci-dessus et de quelques autres cas semblables, la solution exacte des équations (C.18a) & (C.18b) n'est pas possible en général, on est obligé, alors, d'utiliser des méthodes approchées de l'analyse numérique.

Pour des systèmes atomiques (un centre) la méthode la plus fréquemment utilisée est celle de la solution numérique des équations (C.18a) & (C.18b). Cette méthode a été appliquée extensivement par STERNHEIMER(1959) dans une série des travaux traitant des perturbations sur des ions. Pour des systèmes à deux ou plusieurs centres, la formulation variationnelle de SCHWARTZ (1959) combinée avec la méthode de Ritz-Rayleigh est la plus indiquée, tant du point de vue de facilité de calcul que d'exactitude; cette méthode donne d'ailleurs

en principe, pour le cas atomique, les mêmes résultats que la solution numérique des équations (C.18a) & (C.18b). D'après la méthode de Ritz-Rayleigh, on choisit deux fonctions à varier F & G satisfaisant des conditions de symétrie, celles de H' pour F & celles de H'F pour G, et des conditions aux limites (C.19a) & (C.19b) respectivement et comportant un certain nombre de paramètres; ces paramètres sont ensuite déterminés par la condition de minimisation des fonctionnelles (C.24a) & (C.24b) pour des variations arbitraires des paramètres; celle-ci donne autant d'équations qu'il y a de paramètres. On utilise presque uniquement des expressions linéaires aux paramètres et par conséquent, la condition de minimisation sonne un système d'équations linéaires symétrique. La classe des fonctions à varier la plus simple à utiliser est celle des expressions polynomiales; celles-ci satisfont les conditions aux limites et peuvent être choisies de manière qu'on ait la bonne symétrie. Nous discutons sommairement leur choix dans le cas d'une perturbation due à un champ électrique statique & uniforme.

- systèmes à un centre (atomiques) : la solution exacte de l'atome d'hydrogène suggère que le choix des fonctions à varier doit être fait parmi la classe de fonctions

$$\begin{aligned} F &= H'(\mu_1 + \mu_2 r + \mu_3 r^2 + \dots) \\ G &= H'F \end{aligned}$$

un calcul avec ce choix a été fait par LANGHOFF, LYONS & HURST (1966). Ces auteurs ont calculé la polarisabilité du troisième ordre, γ , pour un certain nombre d'atomes & leurs ions.

- systèmes à deux centres, diatomiques A.B. par extension des cas atomiques, on utilise des fonctions à varier du type

$$\begin{aligned} F &= H'(\lambda_1 + \lambda_2 r_A + \lambda_3 r_B + \lambda_4 \zeta r_A + \lambda_5 \zeta r_B + \dots) \\ G &= \sum_{n=0} \{ r_A (a_n \zeta^2 + 2b_n \zeta \xi + c_n \xi^2) + r_B (d_n \zeta^2 + 2e_n \zeta \xi + f_n \xi^2) \} \end{aligned}$$

où r_A & r_B sont la distance de l'électron du centre A & B respectivement et ξ, n, ζ

sont les coordonnées électroniques avec origine, le milieu du segment AB et l'axe τ le long de AB. Pour faciliter les calculs, on transforme en coordonnées sphéroïdales (appendice B). Cette méthode a été utilisée surtout par KARPLUS & KOLKER (1963) pour des polarisabilités linéaires des molécules diatomiques. Dans le ch. II sect. A et le ch. V sect. B3, nous utilisons cette méthode pour le calcul de α β & γ , les polarisabilités du premier, second & troisième ordre respectivement.

- Produit de Hartree : le calcul des perturbations pour un système décrit par une fonction qui est produit de Hartree est donné dans différents articles (voir par ex. DALGARNO (1962)). La méthode des équations découplées est la plus couramment utilisée. Dans le ch. II sect. B, nous utilisons une variante de cette méthode pour introduire les corrections dites de champ local.

En pratique, on connaît en général une expression approchée $\psi^{(0)}$ de l'état fondamental du Hamiltonien H_0 dont on veut calculer les modifications apportées par un potentiel de perturbation extérieure H' . On peut alors définir un potentiel U_0 par

$$\tilde{U}_0 \psi^{(0)} = (E^{(0)} - T) \psi^{(0)}$$

et améliorer $\psi^{(0)}$ en traitant

$$V' = U_0 - \tilde{U}_0$$

comme perturbation et appliquant la théorie précédente. Avec cette fonction améliorée, on procède ensuite pour traiter le problème des perturbations dues à la perturbation extérieure H' , par exemple celle due à un champ électrique uniforme statique.

REFERENCES

- ATTARD, A.L., F.A. MIFSUD, A.R. SANT et J.A. SULTANA, 1969, J. Phys.C (London) Ser. Vol. 2, 816
- ARFT, G. et P. QUAPFLIEG, 1968, Phys. Stat. Solidi, 25, 323
- CONLSON, C. A. et G. DOGGETT, 1968, Intern. J. Quant. Chem. II, 825
- CONLSON, C.A., L.B. REPEI et D. STOCKER, 1962, Proc. Roy. Soc. (London) A270, 327
- DALGARNO, A. , 1962, Advances in Physics,
- DALGARNO, A. et J. LEWIS, 1958, Proc. Roy. Soc. (London) A233, 70

- GUBANOV, I., 1959, Fiz. Tvern. Tela 1, 203 (Sov. Phys. Solid State, 1, 182)
- GUBANOV, I., 1960, Fiz. Tverev. Tela 2, 1776 ((1961) Sov. Phys. Solid State, 2, 160)
- HIRSHFELDER, J.O., W. BYERS-BROWN et S.L. EPSTEIN, 1964, in Advances QUant. Chem.
Vol. 1, Edit. LOWDIN, P.O. (Academic Press) p. 255
- KARPLUS, M., et J. KOLKRR, 1963, J. Chem. Phys. 38, 1263, ; 39, 2011
- LANGHOFF, P.W., J.D. LYONS et P.P. HURST, 1966, Phys. Rev. 148, 18
- LOWDIN, P.O. 1950, J. Chem. Phys. 18, 365
- MULLIKEN, R.S., 1949, J. Chim. Phys. 46, 497
- PENN, D., 1962, Phys. Rev. 128, 2093
- PHILLIPS, J.C., 1969, Covalent Bonding in Crystals Molecules and Polymers, The
University of Chicago Press
- SCHWARTZ, C. 1959, Ann. Phys. (N.Y.) 6, 156
- SIROTA, N.W., 1967, Chemical Bonds in Semiconductors, Consultants Bureau, N.Y.
- STERNHEIMER, R.M., 1959, Phys. Rev. 115, 1198
- PARKS, J.M. et R.G. PARR, 1958, J. Chem. Phys. 28, 443
-

